

Zur aromatischen Reaktivität
von
Fünf-, Sechs- und Siebenring-Metall-Komplexen

Klaus Pleßke

1960

Zur aromatischen Reaktivität

von

Fünf-, Sechs- und Siebenring-Metall-Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Klaus Pleßke

aus

Berlin

1960



Berichterstatter: Prof. Dr. E. O. Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 21. DEZ. 1960

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Dem Andenken meiner Mutter
und meinem lieben Vater
gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1958 bis 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer,

möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für seine vielen Hinweise und stets wertvollen Anregungen und alle persönliche Förderung und Unterstützung ausdrücken.

Dem Institutsvorstand,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Wiberg

bin ich für die Überlassung wertvoller Institutsmittel zu tiefem Dank verbunden.

Ebenfalls freundlich danken darf ich

Herrn Dr. H. P. Fritz

für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren.

Nicht zuletzt schulde ich der

Fa. Wacker-Chemie G.m.b.H.

sowie dem

Verband der Chemischen Industrie

für die Gewährung von Stipendien in meiner Studienzeit aufrichtigen Dank.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsübersicht

	Seite
<u>EINLEITUNG</u>	1
<u>ALLGEMEINER TEIL</u>	3
A. <u>Fünfring-Metall-Komplexe</u>	3
I. <u>Ringsubstitutionsreaktionen an $C_5H_5Mn(CO)_3$ und einige Folgereaktionen</u>	3
1. <u>Substitutionsreaktionen an $C_5H_5Mn(CO)_3$</u>	4
a) <u>Friedel-Crafts-Acylierungen</u>	4
α) $C_6H_5CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	5
β) Grignardierung von $C_6H_5CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	7
γ) $CH_3CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	9
δ) $AlCl_3$ -Addukte	11
ϵ) $HOOC-(CH_2)_2-CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	12
b) <u>Metallierungsreaktionen mit Lithiumbutyl und Quecksilberacetat</u>	13
2. <u>Kondensationsreaktionen mit $CH_3CO-C_5H_4Mn(CO)_3$</u>	15
α) $C_6H_5-CH=CH-CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	15
β) Kondensation mit Estern und Acetanhydrid	16
γ) Kondensation von $CH_3-CO-CH_2-CO-C_5H_4Mn(CO)_3$ mit Hydrazin und Metallchelatbildung	18
II. <u>Ringsubstitutionsreaktionen an $C_5H_5V(CO)_4$ und einige Folgereaktionen</u>	20
1. <u>Substitutionsreaktionen an $C_5H_5V(CO)_4$</u>	20
a) <u>Friedel-Crafts-Acylierungen und -Alkylierungen</u>	21
α) $CH_3CO-C_5H_4V(CO)_4$	21
β) $C_2H_5CO-C_5H_4V(CO)_4$	23
γ) Versuche zur Benzoylierung von $C_5H_5V(CO)_4$	24
δ) Versuche zur Alkylierung von $C_5H_5V(CO)_4$	25
b) <u>Versuche zur Mercurierung mit $Hg(CH_3COO)_2$</u>	25
2. <u>Folgereaktionen</u>	25
a) <u>$LiBH_4$-Reduktion von $CH_3CO-C_5H_4V(CO)_4$</u>	26
b) <u>Kondensation von $CH_3CO-C_5H_4V(CO)_4$ mit Benzaldehyd</u>	27
III. <u>Versuche zur Ringacylierung von $C_5H_5VOCl_2$</u>	27
IV. <u>Ringacetylierung von $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ und Versuche zur Ringsubstitution an den Homologen $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ und $C_5H_5W(CO)_2NO$</u>	28

	Seite
1. Friedel-Crafts-Acetylierung von $C_5H_5Cr(CO)_2NO$	29
2. Versuche zur Acetylierung von $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ und $C_5H_5W(CO)_2NO$	31
V. <u>Versuche zur Friedel-Crafts-Acetylierung von</u> <u>$C_5H_5W(CO)_3CH_3$</u>	31
B) <u>Sechsring-Metall-Komplexe</u>	33
I. <u>Versuche zur Ringsubstitution des $C_6H_6Cr(CO)_3$</u>	33
1. Versuche zur Mercurierung mit Quecksilberacetat	34
2. Phenylierungsversuche durch Diazoniumsalz-Zerfall	34
II. <u>Versuche zur Ringsubstitution und Reaktivität des $(C_6H_6)_2Cr$</u>	35
1. Friedel-Crafts-Reaktionen mit verschiedenen Katalysatoren	36
2. Friedel-Crafts-Reaktionen in flüssigem SO_2	38
3. Umsetzungen mit nucleophilen N-Verbindungen	40
4. Umsetzungen mit Hydriden	42
C) <u>Siebenring-Metall-Komplex</u>	42
<u>Versuche zur Ringacetylierung nach Friedel-Crafts an $C_7H_8Mo(CO)_3$</u>	42
D) <u>Reaktivität und aromatischer Charakter der π-gebundenen Ringe</u> <u>in Metall-Aromaten-Komplexen</u>	45
<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	50
1. Darstellung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ als Ausgangsmaterial	50
2. Darstellung von $C_6H_5CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	50
3. Darstellung des $AlCl_3$ -Komplexes von $C_6H_5CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	52
4. Darstellung von $CH_3CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	53
a) mit Acetylchlorid	53
b) mit Acetanhydrid	54
c) in flüssigem SO_2	54
5. Darstellung von $HOOC-CH_2-CH_2-CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	55
6. Darstellung von $(C_6H_5)_2COH-C_5H_4Mn(CO)_3$	56
7. Versuche zur Metallierung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit Lithiumbutyl	57
8. Versuche zur Mercurierung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit $Hg(CH_3COO)_2$	58
9. a) Darstellung von $C_6H_5-CH=CH-CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	59
b) Kopolymerisation mit Styrol	59
10. Versuche zur Esterkondensation mit $CH_3CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	59

	Seite
11. Darstellung des Difluoborsäureesters des β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls	61
12. Darstellung von β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl	62
13. Darstellung von [5-Methyl-pyrazolyl-(3)]-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl	62
14. Darstellung der Metallchelate des β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls	63
a) Cu-Chelat	63
b) Al-Chelat	63
15. Darstellung von $C_5H_5V(CO)_4$ als Ausgangsmaterial	64
16. Darstellung von $CH_3CO-C_5H_4V(CO)_4$	64
a) mit Acetylchlorid	64
b) mit Acetanhydrid	65
17. Darstellung von $C_2H_5CO-C_5H_4V(CO)_4$	65
18. Versuche zur Benzoylierung von $C_5H_5V(CO)_4$	66
19. Versuche zur Alkylierung von $C_5H_5V(CO)_4$	68
20. Versuche zur Mercurierung von $C_5H_5V(CO)_4$	69
21. $LiBH_4$ -Reduktion von $CH_3CO-C_5H_4V(CO)_4$	70
22. Darstellung von $C_6H_5-CH=CH-CO-C_5H_4V(CO)_4$	71
23. Versuche zur Ringacetylierung von $C_5H_5VOCl_2$	71
24. Darstellung von $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ als Ausgangsmaterial	73
25. Darstellung von $CH_3CO-C_5H_4Cr(CO)_2NO$	73
26. Darstellung von $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ als Ausgangsmaterial	74
27. Versuche zur Ringacetylierung von $C_5H_5Mo(CO)_2NO$	74
28. Darstellung von $C_5H_5W(CO)_2NO$ als Ausgangsmaterial	75
29. Versuche zur Ringacetylierung von $C_5H_5W(CO)_2NO$	75
30. Versuche zur Ringacetylierung von $C_5H_5W(CO)_3CH_3$	76
31. Versuche zur Mercurierung von $C_6H_6Cr(CO)_3$	77
32. Versuche zur Phenylierung von $C_6H_6Cr(CO)_3$	79
33. Versuche zur Friedel-Crafts-Acylierung von $(C_6H_6)Cr$ mit verschiedenen Katalysatoren	80
34. Versuche zur Friedel-Crafts-Acylierung von $(C_6H_6)_2Cr$ in flüssigem SO_2	84
35. Versuche zur Umsetzung von $(C_6H_6)_2Cr$ mit nucleophilen N-Verbindungen	85
36. Versuche zur Umsetzung von $(C_6H_6)_2Cr$ mit Hydriden	88
37. Versuche zur Ringacetylierung von $C_7H_8Mo(CO)_3$	89
<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	92
Literaturverzeichnis	95

EINLEITUNG

Die Entwicklung der Chemie der Komplexverbindungen, wie sie sich bei einer historischen Betrachtungsweise darstellt, war bestimmt von dem fortschreitenden Übergang von anorganischen Liganden, wie H_2O , NH_3 , NO und anderen "klassischen" Komplexbildnern über CN , SCN , CNR und CO als wesentlichem Bindeglied dieser Reihe zu den rein organischen Ring-Liganden in modernsten Entwicklungen der letzten 10 Jahre. Die Bindung Ligand-Metall erfolgt, abgesehen von salzartigen Typen und den auf Dipolwechselwirkungen beruhenden Anlagerungskomplexen, in allen Fällen durch die Auffüllbarkeit der Elektronenschalen des Zentralatoms zur Edelgaskonfiguration durch "freie", an inneren Molekelbindungen unbeteiligten Elektronen dieser Ligandengruppen. Im Prinzip liegen derartige Bindungsverhältnisse, wie sie erstmalig 1931 von Sidgwick (1) aufgezeigt wurden, nach heutigen Erkenntnissen wohl unzweifelhaft auch in den Aromaten-Metall-Komplexen vor, deren rasche Entwicklung seit 1951 mit der Auffindung des Ferrocens $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (2) ihren richtungsweisenden Ausgangspunkt genommen hat. In diesem Fall ist nicht nur ein Atom mit einem Elektronenpaar Träger der Bindung zum Metall, sondern das gesamte Ringsystem wirkt als Haftstelle, indem die senkrecht zur Ringebene angeordneten π -Elektronen in die freien orbitale des Zentralmetalls unter möglichst vollständiger Auffüllung zur nächsthöheren Edelgasschale eingreifen (3).

Als Liganden sind bisher in solchen π -Komplexen ausser dem Cyclopentadienyl-Ring, wie er in den ferrocenartigen Dicyclopentadienylen einer grossen Anzahl von Übergangsmetallen auftritt, auch die 6 π -Elektronensysteme des Benzols und seiner Derivate bekannt geworden, wie sie im Di-benzol-chrom $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ (4) als Prototyp einer ganz neuartigen Klasse dieser Komplexe vorliegen. Der weitere Ausbau führte in der Folgezeit auch zu "gemischten" Verbindungstypen, wie den Aromaten-Metall-Carbonylen und -Nitrosylcarbonylen, in denen ein Fünf- oder Sechsring und auf der Gegenseite mehrere CO -Molekeln allein oder in Kombination mit NO das Zentralmetall einschliessen.

Die Entwicklungslinie der jüngsten Zeit ging schliesslich dahin, nicht nur aromatische carbocyclische und heterocyclische Systeme sondern auch olefinische Vier-, (4a) Fünf-, (4b) Sechs-, (4c) Sieben-, (8) Acht-, (4d) Neun- (4e) und Zwölfringe (4f) mit unterschiedlicher Zahl von Doppelbindungen in Kombination mit CO an Metallen zur Komplexbildung zu bringen. In der Kenntnis dieser Verbindungstypen sind in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte erzielt worden, die sowohl auf die präparative Experimentiertechnik als auch auf die theoretischen Bindungsvorstellungen äusserst nutzbringend gewirkt haben.

Schon bald nach der Entdeckung des Di-cyclopentadienyl-eisens trat die Frage nach der Substituierbarkeit seiner Fünfringe in den Vordergrund und führte nach

der erfolgreichen Darstellung der Acylderivate mit Hilfe der Friedel-Crafts-Reaktion durch Woodward (5) zu einem von verschiedenen Seiten her stark erweitertem Teilgebiet der Metallkomplexchemie, das sich ausschliesslich mit den aromatischen, rein organischen Reaktionen dieser Verbindung beschäftigt. So seien hier aus der Fülle von Substitutionsmöglichkeiten noch die Mercurierung (5a) und der unter N_2 -Abspaltung verlaufende Angriff von Diazoniumsalzen (5a, 5b), ferner die das aromatische Verhalten des Benzols noch übersteigende Metallierbarkeit mittels Lithiumbutyl (5c) erwähnt. Zu Beginn unserer Arbeit konnten auf Grund dieses sehr umfangreichen Materials und Untersuchungen über analoge Substitutionsreaktionen an den Homologen des Ferrocens, dem Ruthenocen $Ru(C_5H_5)_2$ und Osmocen $Os(C_5H_5)_2$ (6) lediglich Aussagen über das Verhalten des Fünfringes in Di-cyclopentadienyl-Verbindungen gemacht werden. Es erschien darum in diesem Zusammenhang von Interesse, sein aromatisches Verhalten in den verschiedensten Monocyclopentadienyl-Komplexen zu überprüfen und zu bearbeiten, die Beeinflussungen seines reaktiven Verhaltens von Zahl und Art der auf der Gegenseite des Metalls befindlichen Ligandengruppen zu studieren und einige neue Einblicke in die Gesetzmässigkeiten und allgemeinen Aussagen des aromatischen Charakters solcher π -Komplexe zu bekommen. Darüberhinaus waren diese Untersuchungen von der Frage nach dem Verhalten des Benzolringes bei substituierenden Angriffen auf Di-benzol-chrom und Benzol-chrom-tricarbonyl $C_6H_6Cr(CO)_3$ (7) und des Siebenringes in Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl $C_7H_8Mo(CO)_3$ (8) bestimmt.

Zu allen diesen Problemen soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten.

Allgemeiner Teil

A. Fünfring-Metall-Komplexe

I. Ringsubstitutionsreaktionen an $C_5H_5Mn(CO)_3$ und einige Folgereaktionen

Um den ersten Einblick in das aromatische Reaktionsvermögen des C_5H_5 -Ringes in Mono-cyclopentadienyl-Verbindungen zu bekommen, erschien uns das vor einigen Jahren von Fischer und Jira erstmalig dargestellte Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl $C_5H_5Mn(CO)_3$ (9) am geeignetsten. Es handelt sich ja hierbei um eine in guten Ausbeuten durch CO-Druckreaktion aus $(C_5H_5)_2Mn$ im Autoklaven darstellbare Substanz, die dazu noch die für experimentelle Handhabung günstige Eigenschaft der weitgehenden Luftstabilität besitzt. So standen der Bearbeitung dieser Verbindung keine grösseren Schwierigkeiten im Wege.

Bei diesem wiederum als edelgaskonfiguriert aufgefassten Cyclopentadienylmetall-carbonyl nimmt man ein sechsbindiges Mangan (I) im Sinne des bestehenden Strukturbildes an (Abb. 1).

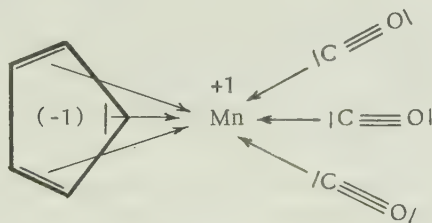


Abb. 1.

Wie in dem Elektronenschema der Abb. 2 dargestellt ist, greifen die 6 π -Elektronen des C_5H_5 -Anions und die 6 freien Elektronenpaare der drei CO-Molekeln in die 3d-, 4s- und 4p-orbitals des Mn^{+1} unter Ausbildung der stabilen Krypton-Schale ein. Dieser dreifach koordinativen Bindung zwischen Ring und Metall überlagert sich noch ein ionogener Anteil, der allen Cyclopentadienyl-Komplexen eine zusätzliche Stabilität verleiht.

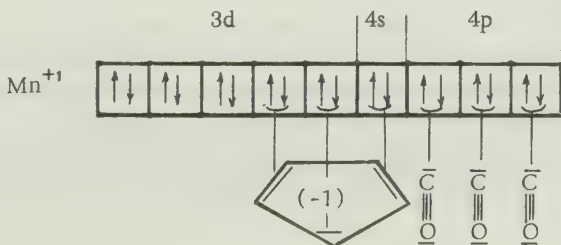


Abb. 2

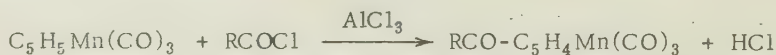
Von einer theoretischen Behandlung des Bindungsproblems (10) wurde für das $C_5H_5Mn(CO)_3$ übereinstimmend mit dieser Auffassung ebenfalls eine "18er"-Schale des zentralen Mn^{+1} , d.h. echte Durchdringungskomplexbildung, gefolgert und die zu Beginn unserer Arbeit von Moffit, Dunitz und Orgel (11) für die Fünfringe des Ferrocens noch vertretene $d\pi-p\pi$ -Einfachbindung zwischen Metall und Ring des Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls eindeutig ausgeschlossen. Damit bot sich an ihm die Möglichkeit, das aromatische Verhalten eines unzweifelhaft mit allen π -Elektronen an ein Übergangsmetall gebundenen Fünfringes zu untersuchen.

1. Substitutionsreaktionen an $C_5H_5Mn(CO)_3$

a) Friedel-Crafts-Acylierungen

Die Friedel-Crafts-Acylierung hat als bequeme präparative Methode zur Substitution an aromatischen Systemen in der organischen Chemie weitgehende Anwendung gefunden. Die ersten Versuche zur Darstellung von Ferrocen-Derivaten griffen ebenfalls mit Erfolg auf diese Reaktion zurück. Sie stellte den Ausgangspunkt für die gesamte organische Ferrocen-Chemie überhaupt dar (5). Die Bedingungen, unter denen die Acylierung am Ferrocen verläuft, sind später von anderer Seite her noch ausführlicher untersucht worden (12). Die Anwendung der Friedel-Crafts-Reaktion auf das von uns zu untersuchende $C_5H_5Mn(CO)_3$ lag daher aus diesen Gründen vor allem anderen nahe.

Bei den Acylierungsversuchen stellte sich heraus, dass die Verbindung nach der allgemeinen Gleichung:



am Fünfring durch den Acyl-Rest substituierbar ist, wobei in sehr guten Ausbeuten die entsprechenden Ketone entstehen. Bei der Synthese erwies sich das Molverhältnis



als das günstigste.

Schwefelkohlenstoff wurde in den meisten Fällen als bestes Lösungsmittel angewandt. Einige Vorversuche mit Methylenchlorid als Solvens ergaben wesentlich geringere Ausbeuten als bei Verwendung von CS_2 . Die relativ geringe Löslichkeit von wasserfreiem $AlCl_3$ in siedendem Schwefelkohlenstoff beeinflusst die Reaktion hinsichtlich Ausbeute und Geschwindigkeit nicht.

Das AlCl_3 bewirkt während der Acylierung nicht nur einen rein katalytischen Effekt, wie das ganz allgemein bei Friedel-Crafts-Synthesen der Fall ist, vielmehr bilden sich intermediär in den meisten Fällen stöchiometrisch wohl definierte AlCl_3 -Addukte, die jedoch infolge ihrer Labilität bisher nur in einem Einzelfall genauer untersucht werden konnten. Das Verhältnis von 1 Mol $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ zu 2 Mol AlCl_3 ist für eine optimale Reaktionsführung erforderlich, da sich während der Synthese schwerlösliche, tiefrote Keton- AlCl_3 -Komplexe bilden, die, wie unten noch eingehender erörtert werden soll, 1 Mol AlCl_3 dem Reaktionsgeschehen entziehen, so dass erst das überschüssige AlCl_3 seine aktivierende, katalytische Rolle spielen kann.

α) Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl
Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Setzt man Cyclopentadienyl-mangan-tri-carbonyl, AlCl_3 und Benzoylchlorid in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff bei der Siedetemperatur des Solvens im oben angegebenen Molverhältnis um, so bildet sich unter HCl -Entwicklung eine tiefrote Lösung, aus der nach einiger Zeit rote Kristalle ausfallen. Wie sich aus mehreren Versuchen ergab, führt man die Hydrolyse der Reaktionsmischung am besten in schonender Weise mit Methanol aus. Erst nach Abtrennung der unteren CS_2 -Schicht säuert man die methanolische Phase mit verd. HCl an und schüttelt diese Lösung mehrfach mit Schwefelkohlenstoff aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels von den vereinigten CS_2 -Phasen hinterbleibt ein dunkelgrünes, kristallines Produkt, das am günstigsten durch nachfolgende HV-Destillation gereinigt wird, wobei sich ein grünes, bald zu derben Kristallen erstarrendes Destillat bildet. Für Weiterreaktionen liegt das Produkt in genügender Reinheit vor. Die Ausbeute konnte in mehreren Ansätzen auf 93% d.Th., bezogen auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, gesteigert werden. In analysenreine Form kann die Substanz durch Umkristallisation aus n-Hexan gebracht werden, wobei feine hellgrüne Kristallnadelchen vom Fp. 69-70°C anfallen.

Das so erhaltene $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ ist in fester Form völlig licht- und luftbeständig. Eine Probe der Substanz wurde monatelang an der Luft aufbewahrt, ohne dass eine Veränderung zu beobachten war. Allerdings zersetzen sich die Lösungen des Produktes in den üblichen organischen Lösungsmitteln bei Lufteinfluss unter MnO_2 -Abscheidung. Diese Tatsache stellt die Verwendung als Antiklopfmittel analog zu den alkyl- und arylsubstituierten Cyclopentadienyl-mangan-tri-carbonylen (13) ohne besondere Vorkehrungen in Frage.

Die Substanz ist in allen aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Äther und allen anderen üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. In H_2O tritt weder Lösung noch Reaktion ein.

Durch Umsatz des dargestellten Produktes mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in alkoholischer Lösung konnte das entsprechende 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls isoliert werden. Diese Reaktion beweist das Vorliegen einer Keto-Struktur, da nur eine solche zur Hydrazon-Bildung befähigt ist. Die Substanz besteht aus tiefroten, würfelförmigen Kristallen mit dem Fp. 234-235°.

Von den im Laufe unserer Untersuchungen dargestellten Substanzen haben wir sehr häufig mit einem IR-Spektrographen der Fa. Perkin-Elmer, Modell 21, IR-Spektren im NaCl-Bereich aufgenommen, die bei der Identifizierung und Konstitutionsaufklärung neuer Produkte und bei zweifelhaften Reaktionsabläufen wichtige Hilfe leisteten. Da es sich bei den Substitutionen stets um die Einführung rein organischer Gruppen handelte, konnte zu deren Identifizierung auf das reichhaltige Material der organisch-chemischen IR-Spektroskopie zurückgegriffen werden (14). Aus dem Gebiet der Cyclopentadienyl-metall-carbonyle sind schon von Wilkinson Untersuchungen bekannt geworden (15), in denen auf Grund der IR-Spektren Aussagen über ihren strukturellen Aufbau gemacht wurden. In Übereinstimmung mit ihm fanden wir die typischen Banden der Metall-carbonyl-Gruppen des $C_5H_5Mn(CO)_3$ als zwei charakteristische Maxima bei 2020 und 1925 cm^{-1} . Das Auftreten dieser Schwingungen in unseren Spektren der Derivate wies darauf hin, dass ohne Beeinflussung der CO-Gruppen lediglich am Ring eine durch die jeweilige Reaktion bedingte Veränderung eingetreten war.

Das Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tri-carbonyl weist neben den Metall-Carbonyl-Schwingungen bei 2020 und 1925 cm^{-1} zwei starke Absorptionsmaxima bei 1645 und 1292 cm^{-1} auf. Diese Frequenzen sind für die Keto-Gruppe in aromatischen Ketonen charakteristisch. Daneben weisen eine grössere Anzahl von Banden auf das Vorhandensein eines monosubstituierten Benzolrings hin, wie er in der Benzoyl-Gruppierung ja auch tatsächlich erwartungsgemäss auftreten soll. Die Gegenwart des C_5H_5 -Ringes gibt sich in den zwei Banden bei 860 und 845 cm^{-1} zu erkennen, wobei die Maxima gegenüber dem unsubstituierten Fünfring in das kurzwelligere Gebiet verschoben sind.

Aus dieser Auswertung des Spektrums war es nunmehr möglich, der dargestellten Substanz eindeutig die Struktur eines Benzoyl-Derivates unter Beibehaltung der Metallkomplexbindung zu den CO-Gruppen zuzuschreiben. Die Elementaranalyse entspricht einer solchen Zusammensetzung.

Einige Zeit nach unseren Arbeiten erschienen unabhängig davon Untersuchungen (18) über die Benzoylierung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ und $CH_3-C_5H_4Mn(CO)_3$, wobei im Falle der Methylverbindung die 2 stellungsisomeren - und -Benzoyl-methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyle isoliert werden konnten.

Diese Lösungen verfärben sich am Licht im Laufe einiger Stunden von Gelb nach Rot. In fester und reiner Form kann das Carbinol ohne Veränderung am Licht und an der Luft gehandhabt werden.

Das auf diesem Wege erstmalig dargestellte Carbinol war in mehrfacher Hinsicht von Interesse. Einmal wird durch seine Existenz gezeigt, dass der Fünfring in $C_5H_5Mn(CO)_3$ in der Lage ist, auch grosse, raumerfüllende Substituenten zu tragen, ohne dass eine Beeinflussung der Bindungsfestigkeit zwischen Metall und Ring eintritt. Vielmehr handelt es sich bei der Verbindung, wie beschrieben, um eine bei $170^\circ C$ noch unzersetzt destillierbare und in ihren sonstigen Eigenschaften durchaus stabile Substanz. Andererseits erschien der oben angegebene Reaktionsweg an sich von vornherein nicht ohne Problematik, geht doch aus Untersuchungen hervor, dass bei der Einwirkung von Lithiumphenyl auf $C_5H_5Mn(CO)_3$ das Phenyl-Anion mit einer Carbonyl-Gruppe in Wechselwirkung tritt und eine Benzoyl-Gruppierung direkt am zentralen Mangan ausbildet (16). Dieses Verhalten war ebenfalls beim Umsatz des Benzoyl-Derivates mit Phenylmagnesiumbromid zu erwarten, da auch hierbei das Phenyl-Anion intermediär angreifend auftritt. Die Reaktion nimmt jedoch, wie durch Analyse des entstehenden Carbinols bewiesen werden konnte, den gleichen Verlauf wie bei Grignardierungen der aromatischen Ketone. Die Keto-Gruppe stellt damit nach diesen Beobachtungen zweifellos das reaktivere Zentrum dar, so dass der Angriff des Phenyl-Anions bevorzugt an dieser Stelle und nicht an den Metall-carbonyl-Gruppen erfolgt.

Der dem Triphenylcarbinol analoge Aufbau des neuen metallorganischen Carbinols zeigte sich auch in seinem halochromen Verhalten bei der Einwirkung von konz. H_2SO_4 , wobei es ohne Zersetzungserscheinungen eine tiefblaue Färbung annahm.

Aus den IR-Aufnahmen dieses Grignardierungsproduktes ging gleichfalls eindeutig hervor, dass es sich um ein [1-Phenyl-1-oxy-benzyl]-cyclopentadienylmangan-tricarbonyl handelte. Die Substanz weist im Keto-Gruppen-Bereich keine Absorption mehr auf, während bei 3460 und 1324 cm^{-1} die typischen breiten Banden der OH-Gruppe erscheinen. Die Schwingungen der Metallcarbonyl-Gruppen und des C_5H_5 -Ringes sind bei den gleichen Frequenzen, wie oben aufgeführt, wiederzufinden; ebenso liegen eine grössere Anzahl von Banden im Bereich der Benzol-Schwingungen vor. Der Angriff des Grignard-Reagens an den CO-Liganden in $C_6H_5CO-C_5H_4Mn(CO)_3$ hätte hingegen auf jeden Fall die Beibehaltung einer Benzoyl-Schwingung mit ihren starken Keton-Maxima zur Folge haben müssen. Diese als möglich erachtete Alternative bei der Reaktion konnte durch diese IR-Befunde damit eindeutig ausgeschlossen werden.

γ) Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl
Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Zur Darstellung des Acetyl-Derivates von $C_5H_5Mn(CO)_3$ wurden Arbeitsweise und Erfahrungen des unter α) beschriebenen Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tri-carbonyls mit gewissen Variationen übernommen. Bringt man $C_5H_5Mn(CO)_3$, $AlCl_3$ und Acetylchlorid im gleichen Molverhältnis in CS_2 zum Umsatz, so entsteht in heftiger, exothermer Reaktion eine tiefrote Reaktionslösung, aus der unter ständiger HCl -Entwicklung bei mehrstündigem Kochen am Rückfluss ein roter kristalliner Niederschlag ausfällt, welcher ebenfalls aus dem $AlCl_3$ -Addukt des Acetyl-Derivates besteht. Arbeitet man diese Mischung in gleicher Weise durch Methanolyse und nachfolgende HV-Destillation auf, so erhält man in vorzüglicher Ausbeute von annähernd 90% das Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tri-carbonyl in Form von derben, gelben Kristallen. Dieses Produkt ist in rohem und vor allem flüssigem Zustand, wie es während der Destillation als hellgelbes Destillat anfällt, sehr lichtempfindlich. Es tritt am Licht eine schnelle Verfärbung nach Rot ein, die zur Folge hat, dass sich das Destillat bei Zimmertemperatur nicht mehr verfestigt.

Aus dieser Lichtempfindlichkeit ergab sich die Notwendigkeit, das Destillat vor dem Einfluss des Lichtes durch Abdecken der Apparatur mit schwarzem Papier zu schützen. Erst bei diesen Vorsichtsmassnahmen erhält man das Produkt in schöner kristalliner Form.

Zur weiteren Reinigung kann man die Substanz aus n-Hexan umkristallisieren, wobei feine, hellgelbe Kristallnadelchen vom Fp. $40-41^\circ C$ anfallen.

Eine weitere Variante zur Darstellung des Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls ergab sich aus dem Versuch, die Friedel-Crafts-Acylierung in flüssigem SO_2 als Lösungsmittel durchzuführen. Schon frühere Arbeiten (16a) hatten gezeigt, dass SO_2 durch seine vorzüglichen Lösungseigenschaften für $AlCl_3$ ($8g/100g SO_2$ bei -8°) und seine weitgehende chemische Inaktivität ein gutes Reaktionsmedium für derartige Acylierungen darstellt. So konnte etwa in guten Ausbeuten Benzophenon aus der Reaktion von Benzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ bei -10° hergestellt werden.

Wir setzten in Anlehnung daran $C_5H_5Mn(CO)_3$, Acetylchlorid und $AlCl_3$ im Molverhältnis 1 : 1,2 : 2 bei -25 bis -15° in flüssigem SO_2 um und beobachteten schon nach kurzer Zeit an der Tieftotfärbung der Lösung das Eintreten einer Reaktion. Nach dem Abdampfen des Solvens, Methanolyse und der üblichen Aufarbeitung konnte das Acetyl-Derivat in 66proz. Ausbeute erhalten werden. Das Gelingen der Reaktion selbst bei diesen relativ niedrigen Temperaturen beweist nach eigenem Erachten eine erhebliche Reaktionsfähigkeit des Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls und zeigt deutlich, dass man sein reaktives Verhalten

bei Friedel-Crafts-Reaktionen in völlige Analogie zum gleichen Reaktionstyp der rein organischen Chemie setzen kann.

Eine andere Möglichkeit zur Darstellung des Acetyl-Derivates stellt das von aromatischen Systemen wohlbekannte Acylierungsverfahren mit Säureanhydriden unter AlCl_3 -Katalyse dar. In diesem Fall stellte sich für eine optimale Reaktionsführung das Molverhältnis



als das günstigste heraus. Setzt man Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, AlCl_3 und Acetanhydrid in CS_2 bei der Siedetemperatur des Solvens um, so erhält man nach gleicher Aufarbeitung, wie oben beschrieben, in vorzüglicher Ausbeute das zu erwartende Acetyl-Derivat. Durch Mischschmelzpunkt mit dem aus Acetylchlorid gewonnenen Produkt konnte die Substanzidentität bewiesen werden.

In reiner Form ist das Acetyl-Derivat an der Luft und am Licht völlig stabil, während die Lösungen in den üblichen organischen Solvenzien indessen leicht oxydativ unter MnO_2 -Abscheidung zersetzt werden.

Das Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl ist in CS_2 , Alkohol, Äther und allen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich.

Die gegenüber dem Benzoyl-Abkömmling des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ abgeminderte Stabilität des $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ hat sicher ihren Grund in der stärkeren Resonanzstabilisierung der mit dem Fünfring verbundenen Benzoyl-Gruppierung, die hingegen bei der entsprechenden Acetylverbindung naturgemäss nicht auftreten kann.

Durch Umsatz von $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in alkoholischer Lösung konnte wiederum das entsprechende 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert werden, womit eindeutig auf das Vorliegen einer echten Keto-Struktur geschlossen werden kann. Die Substanz fällt beim Umkristallisieren aus Alkohol/Essigester in Form tiefroter, würfelförmiger Kristalle vom Fp. $227-228^\circ\text{C}$ an.

Die IR-Aufnahme des Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls liess wiederum eine Entscheidung über die Konstitution des Produktes zu. Die Metallcarbonyl-Gruppen gaben sich durch die Banden bei 2025 , 1925 und 1965 cm^{-1} zu erkennen, während die Maxima bei 1675 und 1287 cm^{-1} charakteristisch für die Keto-Gruppierung in aromatischen und aliphatischen Ketonen sind. Im Bereich der CH_3 -Deformationsschwingungen zwischen 1350 und 1500 cm^{-1} findet man Banden bei 1370 , 1380 , 1425 und 1470 cm^{-1} . Der Cyclopentadienyl-Ring weist sich durch eine in diesem Fall nicht aufgespaltene Bande bei 845 cm^{-1} aus.

Somit konnte aus diesen vorliegenden Schwingungszahlen der beschriebenen Substanz eindeutig die Konstitution eines Acetyl-Derivates des $C_5H_5Mn(CO)_3$ zuerkannt werden. Unabhängig von uns konnten Cotton und Leto (19) das Acetyl-Derivat des $C_5H_5Mn(CO)_3$ durch analoge Reaktionsführung darstellen und damit ebenfalls den aromatischen Charakter dieses Komplexes nachweisen. Eine weitere Variante der Substitutionsmöglichkeiten am Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl fanden andere Autoren (18) in der Alkylierbarkeit desselben mittels Olefinen und Alkylhalogeniden und $AlCl_3$ als Katalysator. So konnten sie bei der Reaktion mit Isobutylen mono-, di- und trisubstituierte t-Butyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl isolieren. Bei der Umsetzung mit Cyclohexylchlorid entstanden dagegen nur die beiden Mono- und Di-cyclohexyl-Derivate.

In jüngster Zeit wurden die Friedel-Crafts-Reaktionen dieses Cyclopentadienyl-Systems noch erweiternd ausgebaut durch eine andere Forschergruppe (20), die verschiedene Diacylchloride, wie Terephthalsäuredichlorid Adipinsäurechlorid, Bernsteinsäuredichlorid u.ä. mit $C_5H_5Mn(CO)_3$ zur Umsetzung brachten und so über verschiedenartige Kohlenstoffgerüste zwei Fünfring-Mangan-Komplexe miteinander verknüpfen konnten.

δ) Adduktbildung der Acyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Verbindungen mit $AlCl_3$

Wie schon mehrfach erwähnt, bildeten sich bei den Acylierungsreaktionen des $C_5H_5Mn(CO)_3$ während der Friedel-Crafts-Synthese in der CS_2 -Lösung tiefgefärbte, kristalline Niederschläge, deren Zusammensetzung Gegenstand längerer Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit war. Die Abhängigkeit der ausfallenden Mengen dieser Niederschläge von der anwesenden $AlCl_3$ -Menge im Reaktionsgemisch liess schon bald auf das Vorliegen von $AlCl_3$ -Addukten der Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Ketone schliessen.

Derartige Produkte konnten unter strengem Feuchtigkeitsausschluss über eine Fritte abgesaugt und zur weiteren Reinigung versuchsweise der Hochvakuum-Sublimation unterworfen werden, wobei sie jedoch unter Einfluss der Temperatur zum grössten Teil in $AlCl_3$ und die entsprechenden Ketone dissoziierten. So konnten im Falle des Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl- $AlCl_3$ -Komplexes z.B. 90% des $C_6H_5CO-C_5H_4Mn(CO)_3$ in Form seines grünen Destillates zurückgewonnen werden. Der restliche Teil des Adduktes sublimierte bei 180-200°C im HV, wobei sich eine tiefrote mikrokristalline Schicht am kälteren Teil der Apparatur absetzte. Versuche, diese Substanz ein zweites Mal zur weiteren Reinigung zu sublimieren, führten wegen der damit verbundenen Verluste infolge erneut auftretender thermischer Dissoziation zu keinem brauchbaren Erfolg mehr. Von den auf diese Weise durch ErstsUBLIMATION gewonnenen sehr geringen Substanzmengen des $C_6H_5CO-C_5H_4Mn(CO)_3-AlCl_3$ -Komplexes

konnten jedoch immerhin die wichtigsten Eigenschaften ermittelt werden. Das Addukt ist in allen herkömmlichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, so dass als Ausweichmöglichkeit zur Reinigung die Umkristallisation von vornherein ausschied. An der Luft wird die Substanz infolge Feuchtigkeitseinfluss schnell zu gelben Produkten zersetzt.

Der massanalytisch festgestellte Chlorid-Gehalt beträgt 23,80%, was einer Zusammensetzung des Komplexes von



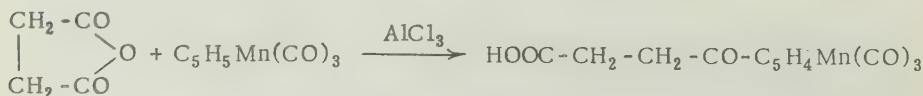
entspricht. Der Mn- und Al-Gehalt konnte wegen der nur in ausserst geringen Mengen erhältlichen Substanz bisher noch nicht ermittelt werden.

Neben der Untersuchung der analytischen Zusammensetzung des Adduktes, die im Molverhältnis 1 : 1 der beiden Komponenten zumindest in erster Näherung als gesichert erscheint, ergaben sich zwangsläufig auch Überlegungen über die Struktur und Konfiguration derartiger Komplexe. Gewöhnlich nimmt man im Laufe der Friedel-Crafts-Reaktion eine Anlagerung des AlCl_3 mit seinem Sextett an ein freies Elektronenpaar des CO-Sauerstoffs des entstehenden Ketons an. Andererseits ist aus einigen älteren Arbeiten bekannt (17), dass AlCl_3 auch mit sauerstofffreien benzoiden Aromaten Addukte bildet, in denen die oben geschilderte Komplexbildungsmöglichkeit naturgemäss ausgeschlossen werden kann.

Wir sind daher der Auffassung, dass auf Grund dieser Tatsache auch eine komplexe Wechselwirkung des AlCl_3 mit dem aromatisierten Fünfring in den Acyl-Verbindungen des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in Betracht gezogen werden muss. Diese Ansicht liegt insofern nahe, als auch $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ selbst mit AlCl_3 in benzolischer Lösung bei einfacher Zusammengabe der Komponenten ein noch nicht näher untersuchtes Öl bildet, dem sicher auch der Charakter eines AlCl_3 -Adduktes zukommt. In diesem Fall kann ebenfalls die Anlagerung an eine andere Gruppe nicht stattfinden.

ε) [β-Carboxy-propionyl]-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Die Acylierungsmöglichkeit des Fünfringes in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ mittels Acetanhydrid liess sich auch auf cyclische Anhydride ausdehnen. Als naheliegendes Beispiel verwendeten wir Bernsteinsäureanhydrid, das sich nach der Gleichung



mit $C_5H_5Mn(CO)_3$ unter Ringöffnung in ganz normaler Reaktion zu der durch den Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Rest endständig substituierten β -Keto-buttersäure umgesetzt.

Die Komponenten gibt man wegen der schlechten Löslichkeit des Bernsteinsäure-anhydrids in CS_2 am besten in einer Methylenchlorid- CS_2 -Mischung zusammen, worauf sich die Lösung bald tiefrotbraun färbt. Auch bei dieser Reaktion tritt wie bei den übrigen Acylierungen ein tiefgefärbter Kristallniederschlag auf, der wohl ein $AlCl_3$ -Addukt der komplexen Carbonsäure darstellt.

Die Hydrolyse der Reaktionsmischung erfolgt, indem man unter Kühlung verd. HCl zutropft und die organische Phase abtrennt. Aus dieser Lösung kann man durch Destillation in 85proz. Ausbeute das [β -Carboxy-propionyl]-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl gewinnen. Die Reinigung des Rohproduktes durch Umkristallisation aus n-Hexan/Benzol bereitet keine Schwierigkeiten. Die Substanz fällt dabei in gelben Kristallen vom Fp. $112-114^\circ C$ an.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist in allen organischen Solvenzien und auf Grund seines Säurecharakters in KOH recht gut löslich und in fester und reiner Form licht- und luftbeständig.

Versuche, ganz entsprechend auch das Phthalsäureanhydrid mit $C_5H_5Mn(CO)_3$ in Verbindung zu bringen, waren hingegen nicht von Erfolg begleitet.

Zur endgültigen Entscheidung über die Struktur und Konfiguration des oben aufgeführten Produktes wurde wieder neben der Elementaranalyse die Auswertung des IR-Spektrums herangezogen. Die beiden Hauptbanden der Metallcarbonyl-Gruppen wiesen sich durch ihre Schwingungszahl von 2030 cm^{-1} und eine Doppelbande bei 1950 und 1925 cm^{-1} aus. Eine breite Schulter bei etwa 2900 cm^{-1} und eine Bande bei 1405 cm^{-1} deuteten auf das Vorliegen der $-COOH$ -Gruppierung hin, während die Maxima von 1265 , 1700 und 1680 cm^{-1} im typischen CO -Bereich gelegen sind und damit auf die Ketogruppe hindeuten. Die Aufspaltung des starken CO -Maximums in die beiden letztgenannten Schwingungszahlen mag in der Unterschiedlichkeit der direkt am Fünfring befindlichen Keto-Gruppe und der CO -Molekel in der Carboxyl-Gruppe begründet sein. Die beiden Banden des C_5H_5 -Ringes sind unter dem Einfluss des Substituenten weit auseinandergerückt, man findet ihre Maxima bei 840 und 880 cm^{-1} .

b) Metallierungsreaktionen mit Lithiumbutyl und Quecksilberacetat

In der organischen Ferrocen-Chemie bietet die leichte Metallierbarkeit der Fünfringe durch Umsatz mit Lithiumbutyl bequemen Zugang zu Mono- bzw. Di-Lithium-Ferrocenyl-Derivaten (5c). Durch Carboxylierung mit festem CO_2 erhält man aus diesen Verbindungen die entsprechende Mono- bzw. Dicarbonsäure des Ferrocens, die infolge verschiedener Löslichkeitseigenschaften leicht

voreinander zu trennen sind. Es war im Zusammenhang mit der vorliegenden Untersuchung über Substitutionsmöglichkeiten an $C_5H_5Mn(CO)_3$ nun interessant, ob auch diese Fünfring-Verbindung einer Metallierungsreaktion mittels Lithium-butyl zugänglich ist.

Es wurden zu diesem Zweck $C_5H_5Mn(CO)_3$ und eine ätherische Lithiumbutyl-Lösung in einem Äther/Tetrahydrofuran-Gemisch unter Kochen am Rückfluss zur Reaktion gebracht und anschliessend die Reaktionsmischung mit festem CO_2 versetzt. Aus dieser Lösung konnte jedoch keine Carbonsäure des $C_5H_5Mn(CO)_3$ isoliert werden, woraus zu schliessen war, dass unter gleichen Bedingungen wie beim Ferrocen keine Metallierung am Fünfring eintritt. Vielmehr wurde in der Folge festgestellt, dass die $C_5H_5Mn(CO)_3$ -Molekel unter dem Einfluss des Lithiumbutyls grundlegende Veränderungen erfährt, liess sich doch aus der ätherischen Reaktionslösung durch Hydrolyse mit verd. HCl und nachfolgende Sublimation das eingesetzte Ausgangsmaterial nicht wieder zurückgewinnen. Es konnten dabei lediglich manganfreie, ungesättigte Produkte durch Destillation gefasst werden, die zu der Vermutung Anlass geben, dass das $C_5H_5Mn(CO)_3$ durch den Angriff des LiC_4H_9 zumindest teilweise zerstört wird.

Arbeiten (16), die sich unter anderem mit der Umsetzung von Lithiumphenyl mit Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl befassten, haben gezeigt, dass das Phenyl-Anion mit einer CO -Gruppe in Wechselwirkung unter Ausbildung einer Benzoyl-Gruppierung direkt am Mangan tritt, wobei ein labiles wasserlösliches Anion der Zusammensetzung $[C_5H_5MnH(CO)_2COC_6H_5]^-$ entstehen soll. Der in diesem Fall für wahrscheinlich erachtete Angriff der Phenyl-Gruppe auf eine CO -Gruppe kann sicher auch auf die Umsetzung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit Lithium-butyl übertragen werden, da hierbei eine noch stärkere Anion-Base im Reaktionsmedium auftritt und in gleicher Weise abreagieren kann, falls es sich um eine allgemeine Reaktionsweise der Metallcarbonyl-Verbindungen handelt.

Die beiden geschilderten Reaktionsmöglichkeiten, einmal der Abbau des Moleküls und andererseits die Reaktion des Aryl- oder Alkyl-Anions mit einem CO -Liganden lassen eine typische Metallierung am Fünfring zumindest unter den geschilderten Reaktionsbedingungen nicht zum Zuge kommen und verwehren damit auf diesem Wege den Eintritt in die Chemie der Metall-Derivate des $C_5H_5Mn(CO)_3$.

Die Fünfringe des Ferrocens und seiner Homologen $Ru(C_5H_5)_2$ und $Os(C_5H_5)_2$ sind in sehr glatter Reaktion der Mercurierung mittels Quecksilberacetat zugänglich. Aus Ferrocen und $Hg(CH_3COO)_2$ erhält man so das Ferrocenyl-mercuriacetat, das man durch Umsatz mit KCl leicht in die durch ihre verschiedene Löslichkeit trennbaren Mono- und Di-quecksilberchloride des $Fe(C_5H_5)_2$ überführen kann. Durch elektrophilen Austausch mit elementarem Jod oder Brom kommt man zu dem auf anderem Wege nicht darstellbaren Jod- bzw. Bromferrocen (5a, 6). Im Laufe unserer Untersuchungen wurden ebenfalls Versuche

unternommen, in gleicher Weise den Fünfring des $C_5H_5Mn(CO)_3$ durch den elektrophilen Angriff des $Hg(CH_3COO)_2$ zu mercurieren und so weitere Aufschlüsse über die aromatische Reaktivität dieser Verbindung zu bekommen; ist doch die Mercurierung eine der typischen "aromatischen" Reaktionsweisen, aus deren Gelingen oder Nichtgelingen einige Schlüsse zu ziehen sind.

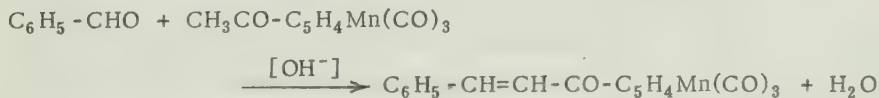
Dazu wurde die Substanz mit Quecksilberacetat im Molverhältnis 1 : 1,1 in einer Äther/Methanol-Mischung zusammengegeben und mehrere Stunden am Rückfluss gekocht, wobei sich neben einer weissen, kristallinen Fällung, die wohl aus basischen Hg-acetaten bestand, braune Flocken von MnO_2 abschieden. Aus der von diesem Niederschlag befreiten Lösung konnte durch Umsatz mit methanolischer KCl-Lösung keine schwerlösliche Fällung des entsprechenden Chlormercuri-Derivates erhalten werden. Vielmehr liess sich das eingesetzte $C_5H_5Mn(CO)_3$ in fast quantitativen Mengen aus der Reaktionsmischung zurückgewinnen. Eine Mercurierung wie beim Ferrocen und seinen Homologen wurde demnach unter den angegebenen Bedingungen nicht beobachtet.

2. Kondensationsreaktionen mit $CH_3CO-C_5H_4Mn(CO)_3$

Im Zusammenhang mit diesen geschilderten Arbeiten befassten wir uns auch mit Untersuchungen über Reaktionen des Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls, deren Ablauf nicht nur Schlüsse auf die Reaktionsfähigkeit der Acetyl-Gruppierung zuliess, sondern auch einige Beiträge zu der Frage lieferte, inwieweit überhaupt rein organische Operationen an $C_5H_5Mn(CO)_3$ unter Aufrechterhaltung der komplexen Ring-Metall-Bindung durchführbar sind. Besonders interessant erschienen uns in diesem Zusammenhang die verschiedenen Kondensationsreaktionen, in denen der C-H-Acidität der Methylgruppe des $CH_3CO-C_5H_4Mn(CO)_3$ eine entscheidende Bedeutung im Reaktionsgeschehen zukommt.

α) Cinnamoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl Darstellung, Eigenschaften, Kopolymerisation mit Styrol und IR-Spektren

Bei der zunächst angesetzten Reaktion nach dem Aldolkondensationstyp ist es gelungen, das Acetylderivat des $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mit NaOH als Katalysator nach der Gleichung:



zu kondensieren, wobei das entsprechende Cinnamoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl im Verlauf der Reaktion schwerlöslich ausfällt und nach Abfiltrieren in guter Ausbeute als Rohprodukt erhalten werden konnte. Die Substanz besteht

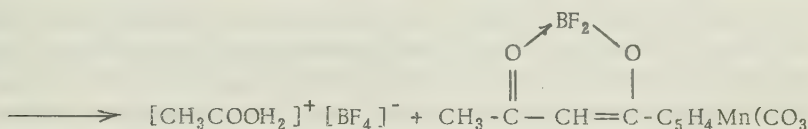
nach dem Umkristallisieren aus feinen luftstabilen, grüngelben Nadelchen vom Fp. 99,5-100°.

Aus verschiedenen Arbeiten (21) ist bekannt, dass die C-C-Doppelbindung in α - β -ungesättigten Ketonen mit anderen ungesättigten Partnern Kopolymerisate bildet. Auch Derivate des Ferrocens sind unter Erhaltung der Komplexbindung diesem Reaktionstyp zugänglich, wie amerikanische Autoren (22) in letzter Zeit am Beispiel der Polymerisation von Cinnamoyl-ferrocen (23) mit Styrol, Acrylnitril und Butadien aufzeigen konnten. Wir haben analog zu dieser Arbeit Cinnamoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl mit Styrol sowie Azodiisobuttersäurenitril als Radikalstarter in siedendem Benzol umgesetzt und erhielten durch anschliessendes Ausfällen mit Methanol ein hellbraunes, licht- und luftbeständiges Polymerisat, das durch mehrmaliges Umfällen aus Benzol/Methanol gereinigt werden konnte und zwischen 115 und 130° schmolz. Aus dem Mn-Gehalt der Substanz, der zu 3,03% ermittelt wurde, ergab sich, dass ca. 18% des Cinnamoyl-Derivates während der Kopolymerisation in die Verbindung eingebaut werden. Das Vorliegen eines echten Polymerisates ist auch eindeutig aus den CO-Bandenverschiebungen im IR-Spektrum zu ersehen. Die Keto-Gruppe des Polymerisates besitzt bei 1684 cm^{-1} ein starkes Absorptionsmaximum, das gegenüber der CO-Bande des Cinnamoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls (1664 cm^{-1}) um 20 Wellenzahlen nach der kürzerwelligen Seite des Spektrums verschoben ist und in wesentlich geschwächter Intensität auftritt. Die C-O-Bindung besitzt in der polymeren Substanz erwartungsgemäss einen stärkeren Doppelbindungscharakter als im Cinnamoyl-Derivat, in dem eine C-C-Doppelbindung in Konjugation zu ihr steht. Die Polymerisation bringt diese zum Fortfall, wobei die Bindungsverfestigung der CO-Gruppe in der Verschiebung des Absorptionsmaximums in das kürzerwellige Gebiet zum Ausdruck kommt.

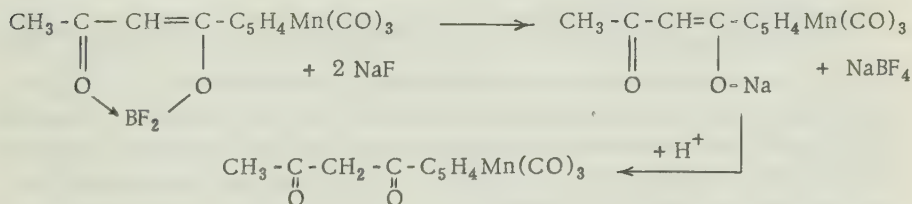
β) Kondensation von Estern und Acetanhydrid mit $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$
Darstellung und Eigenschaften der dabei entstehenden Produkte

Als erstes wurde versucht, das Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl mit Essigsäureäthylester, Benzoesäureäthylester und Kohlensäurediäthylester in einer Claisen-Kondensation zur Umsetzung zu bringen. Als Kondensationsmittel verwendeten wir dabei Na-methylat bzw. -t-butylat in absolutem Äther und NaNH_2 in flüssigem NH_3 . Trotz einer Fülle von verschiedenen Ansätzen mit weiter Variation der Reaktionsbedingungen konnten bisher bei diesem Reaktionstyp keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden. Es trat lediglich stets eine teilweise Zerstörung des Komplexes ein, die auf die schon oft beobachtete Labilität der Metallcarbonyl-Gruppen bei Angriffen mit alkalischen Agenzien zurückzuführen sein dürfte.

Erst die Anwendung einer Arbeitsmethodik von Meerwein (24), die sich der katalytischen Wirkung des BF_3 bei der Reaktion zwischen Acetanhydrid und C-H-aciden Acetylverbindungen bedient, war von befriedigendem Erfolg begleitet. Leitet man nämlich BF_3 -Gas bei 0° unter wasserfreien Bedingungen in eine Lösung von Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl in Acetanhydrid ein, so liess sich nach der summarischen Gleichung:



zunächst der Difluoborsäure-enolester des β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls als tiefrotes, kristallines Rohprodukt in vorzüglicher Ausbeute von 81% fassen. Die Substanz lässt sich im Hochvakuum zwischen 170 und 180° unzersetzt sublimieren und besteht dann aus grossen, hellroten Kristallen vom Fp. $171-173^\circ$. Die Beständigkeit derartiger BF_2 -Verbindungen von β -Diketonen, die schon von Meerwein (24) und anderen Autoren (25) beschrieben wurden, variiert mit den jeweils an den CO-Gruppen befindlichen Alkyl- bzw. Arylresten. Die von uns dargestellte Verbindung ist gegen Wasser, Alkohole und Na-acetatlösung in der Siedehitze völlig solvolysebeständig. Nach unserer Auffassung erfährt der durch die koordinative Wechselwirkung des Bor-Elektronensextetts mit dem benachbarten Keto-Sauerstoff entstehende Sechsring durch den in Konjugation stehenden Fünfring eine zusätzliche Stabilisierung, die der Abspaltung der BF_2 -Gruppierung erheblichen Widerstand bietet. Es gelang schliesslich, die Verbindung nach



mit NaF in siedendem Methanol in energetisch stark bevorzugtes NaBF_4 und das Na-Salz des β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls zu spalten. Durch Ansäuern der Reaktionslösung konnte das freie β -Diketon ausgefällt und nach der Aufarbeitung in guter Ausbeute als gelbes Rohprodukt isoliert werden.

Nach der Umkristallisation aus n-Hexan fällt die Substanz in gelben Kristallblättchen vom Fp. 68-69° an, die sich in allen organischen Solvenzien und mit tiefroter Farbe in konz. H_2SO_4 lösen.

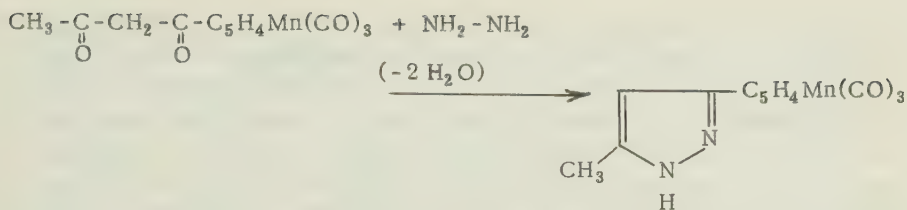
Vergleicht man die Acetylverbindungen des Ferrocens und des Cyclopentadienylmangan-tricarbonyls in ihrem Verhalten bei derartigen Kondensationen, so ergeben sich einige bemerkenswerte Unterschiede. Mono-acetyl-ferrocen lässt sich in sehr einfacher Weise mit Essigester und Na-methylat als Kondensationsmittel bei Raumtemperatur in Äther zur Reaktion bringen, wobei in guten Ausbeuten das Ferrocenoylacetone $\text{C}_5\text{H}_5\text{-Fe-C}_5\text{H}_4\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ (26) entsteht. Ebenso liess es sich durch Claisenkondensation mit Benzoesäuremethylester und Kohlensäurediäthylester in flüssigem NH_3 als Lösungsmittel mit KNH_2 zum $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-CH}_2\text{-CO-Fc}$ bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-CO-CH}_2\text{-CO-Fc}$ ($\text{Fc} = \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$) umsetzen (27). Im Gegensatz zu diesen bequemen Esterkondensationen konnte aus der Reaktion zwischen $\text{CH}_3\text{CO-Fc}$ und Acetanhydrid bei der Einwirkung von BF_3 lediglich eine rote rauchende Substanz gefasst werden, die sich nicht weiter zu definierten Kondensationsprodukten aufarbeiten liess (27).

Man kann wohl mit Sicherheit aus diesen verschiedenartigen Befunden schliessen, dass die C-H-Acidität der Acetylgruppe des $\text{CH}_3\text{CO-Fc}$ wesentlich grösser als die des $\text{CH}_3\text{CO-C}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_3$ ist, so dass die H^+ -Abspaltung im reaktionseinleitenden Primärschritt der Kondensation durch Agenzien erreicht wird, die auch bei ähnlichen Kondensationen des Acetophenons Verwendung finden. Das Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl geht erst unter den wesentlich schärferen Bedingungen der Acetanhydrid- BF_3 -Reaktion eine Kondensation ein, während das Ferrocen bzw. sein Derivat unter Luftzutritt mit BF_3 dabei eine Oxydation zum Ferricinium-Kation erfährt (28). Diese Tatsache ist den Autoren bei der Durchführung ihrer Arbeiten sicher noch nicht bekannt gewesen.

g) Kondensation von $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-C}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_3$ mit Hydrazin und Metallchelatformung

Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren der dabei entstehenden Produkte

Das von uns erstmalig dargestellte β -Ketobutyril-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl gleicht in seiner chemischen Reaktivität völlig den übrigen β -Diketonen der aliphatischen und aromatischen Reihe. So liess sich die Verbindung nach dem von E. Fischer (29) angegebenen Verfahren leicht in siedender alkoholischer Lösung mit Hydrazin nach der Gleichung:



zum 5-Methylpyrazolyl(3)-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl kondensieren. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung fällt in vorzüglicher Ausbeute von 83% ein gelbes Produkt an, das sich gut aus n-Hexan/Methanol umkristallisieren lässt und dann aus feinen, hellgelben Nadelchen vom Fp. 108-108,5° besteht. Mit dieser Umsetzung gelang erstmals die Darstellung eines heterocyclischen Derivates des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$.

Das β -Diketon-Derivat des Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls ist auch zur Chelatkomplexbildung mit 2- und 3wertigen Metall-Ionen vorzüglich befähigt. Als Beispiele seien hier die Komplexe des Cu(II) und des Al(III) angeführt. Gibt man die Lösung des β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls in verd. NH_3 und ein geeignetes Metallsalz bei 80° zusammen, so fallen die Metallchelate als schwerlösliche Niederschläge aus. Nach dem Trocknen empfiehlt sich eine Reinigung durch Umkristallisation aus Benzol/Petroläther, da die Sublimation der Komplexe erst bei ca. 250° im HV erfolgt und bei dieser Temperatur bereits starke Zersetzung der Substanzen eintritt. Das Cu-Chelat konnte so in einer Ausbeute von 90% in Form hellgrüner Kristalle gewonnen werden, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Das in Benzol gemessene Dipolmoment $^+)$ von $3,37 \pm 0,05$ D deutet trotz der wohl unzweifelhaft ebenen Struktur auf erhebliche innere Unsymmetrien im Molekül hin. Das Al-Chelat besteht aus hellgelben Kristallen vom Fp. 239-240°C (u. Zers.), die in 82proz. Ausbeute isoliert werden konnten.

Interessant erschien im Zusammenhang mit den vorliegenden Untersuchungen die vergleichende Auswertung der IR-Spektren des β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls, seines Difluoborsäure-enolesters und des entsprechenden Cu-Chelat-Komplexes. Die Metallcarbonyl-Gruppen der drei erwähnten Verbindungen besitzen mit nur sehr geringen Abweichungen um 2032 und 1935 cm^{-1} zwei starke Absorptionsmaxima. Entsprechend dem Vorliegen der β -Diketon-Konfiguration wurde eine starke, breite Bande bei 1608 cm^{-1} gefunden. Im Bereich von 1750 bis 1450 cm^{-1} trat im wesentlichen kein weiteres Maximum auf.

$^+)$ Für die Durchführung dieser Messung danke ich Herrn K. Fichtel freundlichst.

Im Difluoborsäure-enolester dieser Verbindung, deren Keto-CO-Gruppierung bei 1567 cm^{-1} die stärkste Absorption aufwies, trat hingegen bei 1486 cm^{-1} eine starke Bande auf, die auf die bei der Enolisierung erwartungsgemäss entstehende C-C-Doppelbindung zurückzuführen sein dürfte. Die Verhältnisse liegen wohl analog wie bei dem Cu-Chelat, dessen CO-Gruppe bei 1582 cm^{-1} absorbiert, während ein starkes Maximum bei 1527 cm^{-1} der während der Chelatbildung hinzutretenden Doppelbindung zugeordnet werden kann. Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, sind die CO-Banden des Difluoborsäure-enolesters des β -Kerobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls und des Cu-Chelates gegenüber der Bande des freien β -Diketons in das längerwellige Gebiet verschoben. Dies mag im zunehmenden Einfachbindungscharakter der C-O-Bindungen dieser Substanzen durch den Konjugationseinfluss der benachbarten C-C-Doppelbindungen begründet sein.

II. Ringsubstitutionsreaktionen an $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ und einige Folgereaktionen

1. Substitutionsreaktionen an $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$

Ein weiteres Fünfringsystem, dessen reaktives Verhalten bei Substitutionsreaktionen studiert werden sollte, bot sich im Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ an, das vor einigen Jahren von Fischer und Hafner (30) aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ durch CO-Druck im Autoklaven bei erhöhter Temperatur dargestellt werden konnte. Die Substanz ist in Form schöner rotoranger Kristalle in grösseren Mengen gut darstellbar, hält sich allerdings an der Luft nur kurze Zeit unverändert, so dass alle Operationen, vor allem bei Verwendung von Lösungen streng unter Luftausschluss durchgeführt werden mussten.

Der Fünfring dieser Verbindung ist wiederum über alle 6 π -Elektronen an das zentrale Vanadin(I) gebunden, während die auf der Gegenseite befindlichen 4 CO-Gruppen insgesamt 8 Elektronen zur Vervollständigung der Krypton-Schale des damit diamagnetischen Komplexes beitragen. Der räumliche Aufbau und das Elektronenschema sind in Abb. 3 wiedergegeben.

Zu Beginn dieser Untersuchungen waren ausser den schon erwähnten Substitutionsreaktionen an den Dicyclopentadienylen Ferrocen, Ruthenocen und Osmocen und den im vorhergehenden Abschnitt dargelegten Arbeiten über solche am $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ noch Friedel-Crafts-Reaktionen am Benzol-chrom-tricarbonyl $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ durchgeführt worden (31), die zu dem schon aus früheren Arbeiten bekannten und durch Umsatz von Acetophenon mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entstehendem Acetophenon-chrom-tricarbonyl (32) führten. Bei allen diesen Verbindungen sind die Ringe über jeweils 6 π -Elektronen an das entsprechende 6bindige Zentralmetall gebunden, während das Vanadin im $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ bei analoger

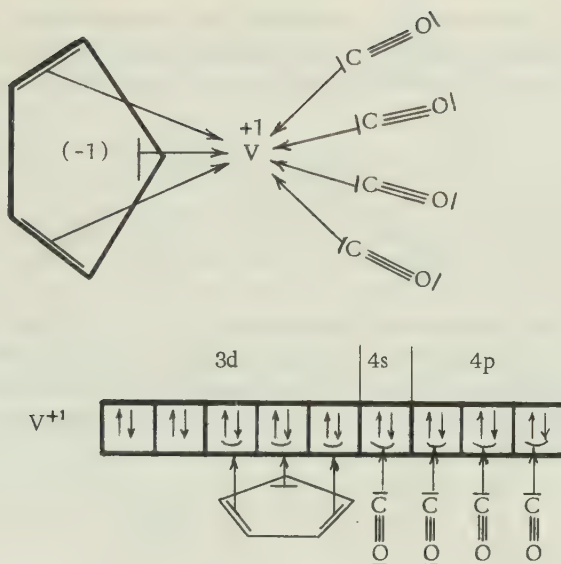


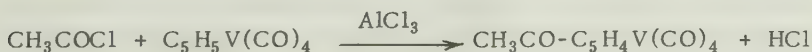
Abb. 3

π -Ring-Metall-Bindung als 7bindiges Übergangsmetall fungiert. Es war daher bei Beginn unserer Untersuchungen am Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl von besonderem Interesse, inwiefern diese aus dem bisherigen Rahmen fallende Koordinationszahl das reaktive Verhalten des Fünfringes beeinflusst, konnte man doch annehmen, dass bei Friedel-Crafts-Reaktionen mit AlCl_3 der 3zähligen Symmetrie der CO-Liganden oder des zweiten Fünfringes auf der Gegenseite in den erwähnten Verbindungstypen zusammen mit den 3 noch freien Koordinationsstellen am Al eine reaktionsbestimmende Rolle zukommt.

a) Friedel-Crafts-Acylierungen und -Alkylierungen

α) Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Durch die bei den Acylierungen des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ gewonnenen Erfahrungen erschien es sinnvoll, die Friedel-Crafts-Reaktion auch am Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl als erste Substitutionsmöglichkeit zu erproben. Wie sich schon bei den ersten Ansätzen erwies, war es möglich, den Fünfring des $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ nach der Gleichung:



mit Acetylchlorid und AlCl_3 als Katalysator zu substituieren, wobei wir das Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl als gut beständige Verbindung darstellen konnten. Zur optimalen Reaktionsführung setzten wir die Komponenten im Mol-verhältnis



in siedendem Methylenchlorid um und konnten nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluss, eine tiefrote Reaktionslösung erhalten, die mit verdünnter HCl vorsichtig hydrolysierbar war. Nach dem Abtrennen der organischen Schicht und Abziehen des Lösungsmittels konnte das $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_4$ durch HV-Sublimation in 56proz. Ausbeute erhalten werden. In ähnlicher Weise ist es möglich, das Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl mit Acetanhydrid und AlCl_3 in Reaktion zu bringen, wobei das Acetyl-Derivat mit der Ausbeute von 65% entsteht. Bei dieser Variante hat sich das Molverhältnis



am besten bewährt.

Gleichzeitig mit unseren Arbeiten über die Substitutionsreaktionen am Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl berichteten unabhängig davon auch Ercoli und Riemschneider mit ihren Mitarbeitern (33) über die Darstellung des neuen Acetyl-Derivates, zu dem sie in prinzipiell gleicher Reaktionsführung gelangten.

Das auf diesen Wegen zugängliche Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl ist eine sublimierbare, in schönen roten monoklinen Prismen kristallisierende Substanz vom Fp. 98° , die in fester Form lediglich luftstabil ist, während sich die Lösungen in den üblichen organischen Solvenzien unter Lufteinfluss recht schnell zersetzen. Es ist daher in jedem Fall ein Arbeiten unter peinlichem Luftausschluss mit O_2 -freiem Stickstoff als Schutzgas zu empfehlen. Die relativ geringe Ausbeute dürfte darauf zurückzuführen sein, dass sich während der Aufarbeitung bei der Sublimation ein Teil der Verbindung thermisch zersetzt. Dieser Verlust lässt sich jedoch gewiss bei Umstellung auf chromatographische Reinigungsmethoden oder durch Umkristallisation weitgehend vermeiden.

Als typisches Keton bildet das Acetyl-Derivat in alkoholischer Lösung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein schwerlösliches tiefrotes 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Das IR-Spektrum der durch mehrfache Sublimation hochgereinigten Substanz zeigte bei 2045 und 1941 cm^{-1} zwei starke Absorptionsmaxima, die zusammen mit einer Schulter bei 1972 cm^{-1} die charakteristischen Banden der Metallcarbonyl-Gruppen darstellen. Die Keto-Gruppe der neu eingetretenen Acetyl-

Gruppierung wies sich durch zwei starke Banden bei 1683 und 1285 cm^{-1} aus. Der unsubstituierte C_5H_5 -Ring zeigt nach der Vermessung der Spektren einer grösseren Anzahl von Cyclopentadienyl-Verbindungen (34) mit ziemlicher Konstanz eine Bande um 1000 cm^{-1} , die bei den entsprechenden substituierten Fünfringkomplexen hingegen verschwindet. Das Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl weist tatsächlich in diesem Bereich keine Absorption mehr auf, der Eintritt des Acetyl-Restes erfolgt hierbei demnach eindeutig am Ring. Der noch für möglich erachtete Einbau desselben direkt an das Metall ist also mit Sicherheit auszuschliessen.

Erstaunlicherweise war das Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetra-carbonyl erheblich luftstabiler als die unsubstituierte Ausgangsverbindung. Diese rein qualitative Beobachtung konnte durch die Auswertung von IR-Aufnahmen der Metall-Ring-Valenzschwingungen im CsBr-Bereich auch quantitativ bestätigt werden. Aus den Valenzschwingungen des $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ bei 326 cm^{-1} und der des $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_4$ bei 316 cm^{-1} konnten die Kraftkonstanten

$$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4 \quad k = 1,8 \quad [\text{mdyn}/\text{\AA}]$$

$$\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_4 \quad k = 2,0 \quad [\text{mdyn}/\text{\AA}]$$

überschlagsmässig berechnet werden. Wie aus dem Vergleich der beiden Werte ersichtlich ist, ergibt sich für das $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_4$ eine um ca. 11% grössere Kraftkonstante, d.h. es tritt eindeutig durch den elektronenanziehenden Substituenten eine Bindungsverfestigung zwischen Metall und Ring ein.

Ein noch grösserer Unterschied resultiert aus den Kraftkonstanten der analogen Verbindungen des Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls. Sie wurden aus den Banden 370 cm^{-1} für das $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 361 cm^{-1} für das $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ berechnet und ergaben sich zu

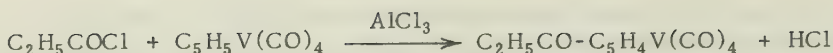
$$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3 \quad k = 2,4 \quad [\text{mdyn}/\text{\AA}]$$

$$\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3 \quad k = 3,1 \quad [\text{mdyn}/\text{\AA}]$$

In diesem Fall wirkt sich der Elektronenzug des Acetylrestes in einer Verstärkung der Bindung Ring-Metall sogar um 25% aus.

β) Propionyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl Darstellung und Eigenschaften

In der gleichen Weise, wie sie schon bei der Darstellung des Acetyl-Derivates beschrieben wurde, konnte durch eine normale Friedel-Crafts-Reaktion gemäss der Gleichung



das Propionyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl hergestellt werden. Nach der üblichen Aufarbeitung der tiefroten Reaktionsmischung erhält man zunächst bei der HV-Destillation eine tiefrote Flüssigkeit, die sich aber bald zu Kristallen verfestigt. Bei der weiteren Reinigung durch Umkristallisation aus Petroläther konnte dann das Derivat in Form schöner hellroter Prismen vom Fp. 51-53° in 64proz. Ausbeute erhalten werden.

Die neue Substanz ist in fester Form weitgehend luftbeständig, während sich die Lösungen in den üblichen organischen Solvenzien unter Lufteinfluss sehr rasch unter Abscheidung brauner Flocken zersetzen. Die Darstellung dieses Produktes wurde im Zusammenhang mit den trotz vieler Ansätze stets negativ verlaufenden Benzoylierung des $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ durchgeführt, um mit seiner Existenz und Stabilität den zumindest qualitativen Nachweis für die Fähigkeit dieses Cyclopentadienylringes zu führen, dass er in der Lage ist, ohne wesentliche Stabilitätseinbusse auch längerkettige Substituenten zu tragen.

g) Versuche zur Benzoylierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$

Im Gegensatz zu der leicht verlaufenden und in guten Ausbeuten zu dem sehr stabilen Benzoyl-Derivat führenden Benzoylierung des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ liess sich überraschenderweise das Benzoyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl bisher noch nicht darstellen. Bei der üblichen Arbeitsweise durch Friedel-Crafts-Reaktion in siedendem Methylenchlorid bei dem Molverhältnis der Komponenten $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4 : \text{AlCl}_3 : \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}l = 1 : 2 : 1,5$ trat teilweise schon Zersetzung unter Braunfärbung auf und nach der Aufarbeitung konnte ausser geringen Mengen Ausgangsmaterial kein substituiertes Produkt gefasst werden. Ebenso schlugen Versuche fehl, statt Benzoylchlorid Benzoesäureanhydrid oder das stärker elektrophile p-Nitrobenzoylchlorid einzusetzen. Bei Verwendung des letzteren trat wohl infolge der stark oxydierenden Nitrogruppe sofortige Zersetzung des gesamten Materials ein.

Da die Sublimationstemperatur des zu erwartenden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_4$ bei ca. 100 bis 120° liegen müsste, bei diesen Temperaturen aber schon Zersetzung in Betracht gezogen werden muss, wurde die Sublimation umgangen und versucht, das Ausgangsmaterial vom eventuell entstandenen Benzoyl-Derivat aus der Reaktionsmischung durch Chromatographie zu trennen. Dabei konnte jedoch lediglich etwas $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ zurückgewonnen werden, während eine weitere erhaltliche Komponente keine CO-Funktion aufwies.

Wir vermuten daher, dass Benzoylchlorid und Benzoesäureanhydrid für das Fünf-ringsystem des $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ zu schwach acylierende Agenzien darstellen.

Dieses ist wohl in seiner aromatischen Reaktivität gegenüber $C_5H_5Mn(CO)_3$ schon soweit abgeschwächt, dass nur noch Friedel-Crafts-Reaktionen mit den stärker elektrophilen Partnern Acetylchlorid, Acetanhydrid und Propionylchlorid gelingen. Weitere Untersuchungen müssen hier aber noch weiter klärend wirken, vor allem inwieweit dieser vielleicht schon abgeschwächte aromatische Charakter von der grösseren Anzahl der CO-Gruppen oder der unsymmetrischen Koordination um das zentrale Vanadin abhängig ist.

δ) Versuche zur Alkylierung des $C_5H_5V(CO)_4$

Im Laufe der Untersuchungen der Friedel-Crafts-Reaktionen des $C_5H_5V(CO)_4$ wurden auch einige Vorversuche zu dessen Alkylierung durchgeführt. Als Alkylierungsmittel dienten dabei C_2H_5Br und CH_3Br , während $AlCl_3$ und $AlBr_3$ als Katalysatormaterial verwendet wurden. Sofort nach dem Zusammengeben der Komponenten färbten sich die Reaktionsmischungen tiefrot, was zunächst auf das Eintreten einer Reaktion hoffen liess. Bei den verwendeten Reaktionstemperaturen zwischen 40 und 60° konnten jedoch mit diesen Agenzien keine Alkylderivate erhalten werden. Das eingesetzte $C_5H_5V(CO)_4$ wurde in allen Fällen wieder zurückgewonnen. Die erwähnten roten Lösungen sind wohl auf Anlagerungsverbindungen verschiedener Art zurückzuführen.

b) Versuche zur Mercurierung mit Quecksilberacetat

Zur weiteren Abgrenzung der Substitutionsmöglichkeiten am Cyclopentadienylvanadin-tetracarbonyl und im Hinblick auf die wichtige theoretische und präparative Bedeutung der Mercuriderivate des Ferrocens und seiner Homologen (5a, 6) wurden auch Mercurierungsversuche mittels $Hg(CH_3COO)_2$ unternommen.

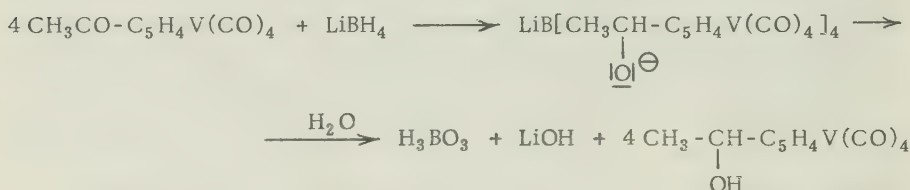
Bei der Einwirkung von Quecksilberacetat auf $C_5H_5V(CO)_4$ im Molverhältnis 1 : 1,5 in Eisessig trat bei Steigerung der Temperatur bis auf 60° zunehmende Braunfärbung ein, die wohl auf der oxydativen Zerstörung des Vanadin-Komplexes beruhen dürfte. Aus dieser Reaktionslösung konnte durch anschliessendes Fällen mit KCl kein schwerlösliches Mercurichlorid erhalten werden, erst beim Verdünnen der Lösung mit H_2O fiel ein Niederschlag aus, der jedoch zum grössten Teil aus dem eingesetzten $C_5H_5V(CO)_4$ bestand. Eine Mercurierung des Fünfringes konnte also unter diesen Reaktionsbedingungen bisher noch nicht erreicht werden.

2. Folgereaktionen

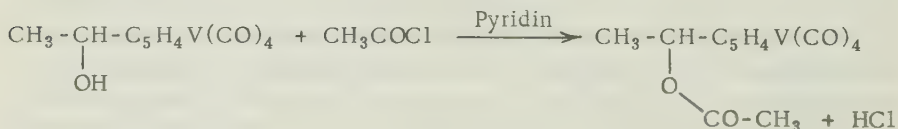
Das im vorigen Kapitel beschriebene Acetyl-cyclopentadienylvanadin-tetracarbonyl wurde in der Folge auch Weiterreaktionen unterworfen, die einige Einblicke in das reaktive Verhalten dieses neuen Derivates ermöglichen sollten. Aus der Fülle der Möglichkeiten haben wir bisher nur zwei herausgegriffen, die zunächst als Anfang einer ganzen Reihe von Reaktionsvarianten stehen mögen.

a) LiBH₄-Reduktion von CH₃CO-C₅H₄V(CO)₄

Die aus der organischen Chemie wohlbekannte Reduktionsmöglichkeit der Ketone zu sekundären Alkoholen mit komplexen Hydriden, wie LiAlH₄, LiBH₄ u.ä., wurde im Laufe dieser Untersuchungen nun auch auf dieses metallorganische Keton ausgedehnt. Gibt man CH₃CO-C₅H₄V(CO)₄ mit LiBH₄ in Äther zusammen und hält die Lösung einige Stunden am Rückfluss, so färbt sich die Reaktionsmischung nach einiger Zeit von Hellrot nach Dunkelgelb und nach der Hydrolyse, Abtrennen der organischen Schicht und HV-Destillation des nach dem Abziehen des Solvens hinterbleibenden Rückstandes ging eine rote, extrem licht- und luftempfindliche Substanz über, die deshalb im folgenden nicht weiter untersucht wurde. Es hatte sich zunächst eine Reaktion gemäss der Gleichung



abgespielt, die zu dem offensichtlich sehr unbeständigen 1-Oxy-äthyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl führte. Zur Erhöhung des Schmelzpunktes und der Stabilität dieses Produktes wurde in einem nächsten Ansatz der Reaktionsrückstand der Reduktion nach Schotten-Baumann in Pyridin direkt mit Acetylchlorid und Acetanhydrid umgesetzt, worauf sich in ganz normaler Reaktion der entsprechende Essigsäureester des oben beschriebenen Carbinols nach folgender Gleichung bildete:

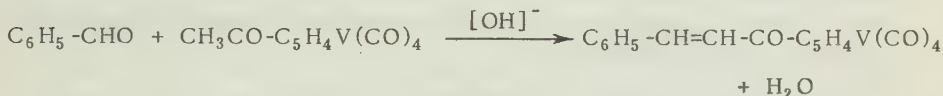


Nach mehrmaliger HV-Destillation konnte dieses Produkt in Form strahliger Kristalle vom Fp. 62-64° erhalten werden. Die Substanz ist noch immer recht lichtempfindlich, liess sich jedoch unter entsprechenden Vorsichtsmassnahmen recht gut handhaben. Sie ist in allen herkömmlichen organischen Solvenzien gut löslich. Die Elementaranalyse sprach im übrigen für die angegebene Zusammensetzung.

b) Kondensation von $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_4$ mit Benzaldehyd

Darstellung und Eigenschaften des Cinnamoyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyls

Wie schon in ähnlicher Weise im Kapitel A, I, 2. bei der Besprechung des Acetyl-Derivates des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(0)$ beschrieben, wurde auch das Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl im Alkalischen mit Benzaldehyd zur Kondensation gebracht. Gibt man die beiden Komponenten bei Raumtemperatur in wenig Methanol mit etwas verdünnter NaOH zusammen, so findet gemäss



eine Umsetzung unter Bildung des Cinnamoyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyls statt. Bei längerem Stehen scheidet sich die Verbindung neben erheblichen Mengen Zersetzungsprodukten in Form roter Kristalle ab, die man durch Umkristallisation weiter reinigen kann. Die Substanz liegt dann in Form goldgelber Blättchen vor, die sich in organischen Medien recht gut lösen, an Licht und Luft einige Zeit beständig sind und einen Schmelzpunkt von 145° (Zers.) zeigen.

Mit der Darstellung des Essigsäureesters des 1-Oxy-äthyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyls und des oben beschriebenen Cinnamoyl-Derivates ist der Beweis erbracht, dass man von diesen Verbindungen ausgehend ebenso wie in der Ferrocen- und der Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Chemie eine "organische" Seite dieses Vanadinkomplexes aufbauen kann, deren Weiterentwicklung nach den bisherigen Erfahrungen lediglich in der gesteigerten Labilität des $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ -Systems eine gewisse Einschränkung und Begrenzung erfahren dürfte.

III. Versuche zur Ringacetylierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{VOCl}_2$

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff auf Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl konnten Fischer und Vigoureux vor einiger Zeit das gut beständige blaue $\text{C}_5\text{H}_5\text{VOCl}_2$ (35) darstellen. Die Elektronenanordnung ist wohl im Sinne des beistehenden Schemas zu verstehen (s. Abb. 4).

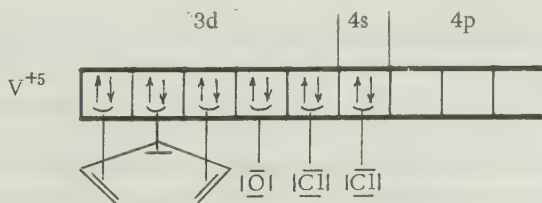


Abb. 4

Dieses Cyclopentadienyl-vanadin-oxydichlorid stellt einen diamagnetischen Komplex des V^{+5} mit vermutlicher d^5s -Konfiguration dar, der in recht guten Ausbeuten darstellbar ist und in Form blauer sublimierbarer Kristalle anfällt, die an der Luft und unter dem Einfluss von Wasser rasch zerstört werden. Es war sowohl von theoretischem als von präparativem Interesse, auch diesen Vanadin-Komplex in seinem Verhalten vor allem bei Friedel-Crafts-Acylierungen zu studieren, liegen doch in ihm gegenüber den bisher erwähnten Verbindungstypen insofern gänzlich andere Verhältnisse vor, als auf der Gegenposition zum Ring anstelle der CO-Gruppen neben dem O-Atom die stark elektronegativen Cl-Atome liegen, die dem ganzen Molekül und insbesondere dem Fünfring völlig andere Eigenschaften aufprägen.

Bringt man unter den üblichen Bedingungen $C_5H_5VOCl_2$, $AlCl_3$ und Acetylchlorid im Molverhältnis 1 : 2 : 1,5 in siedendem Methylenchlorid zur Reaktion, so färbt sich die zunächst tieftintenblaue Lösung unter kräftiger HCl-Entwicklung im Laufe einiger Stunden tiefgrün. Diese gleiche Farbveränderung beobachtet man bei Verwendung von flüssigem SO_2 als Lösungsmittel bei -20° . Diese zunächst hoffnungsvollen Anzeichen für eine eingetretene Reaktion konnten bei der Aufarbeitung jedoch nicht durch die Isolierung eines definierten Produktes bestätigt werden. So machte schon die Zersetzung der Reaktionsmischung Schwierigkeiten, da die üblicherweise zur Solvolyse der Friedel-Crafts- $AlCl_3$ -Komplexe verwendeten Medien - Wasser bzw. Methanol - wegen der damit zwangsläufig verbundenen Zerstörung des Gesamtkomplexes von vornherein ausschieden. Aus dem Reaktionsprodukt direkt konnten lediglich völlig undefinierbare, luftempfindliche Substanzen durch HV-Destillation gewonnen werden, wohingegen das eingesetzte Ausgangsprodukt nur mehr in geringen Mengen zurückzugewinnen war.

Die Isolierung des zu erwartenden acetylierten Produktes ist aus den genannten rein präparativen Schwierigkeiten bisher nicht gelungen. Die erwähnte HCl-Entwicklung kann allerdings auch aus Reaktionen der wohl ziemlich labilen Cl-Liganden des Komplexes mit dem Lösungsmittel unter dem Einfluss des $AlCl_3$ zustandekommen, womit die gleichzeitige Entstehung grüner Färbungen durchaus verständlich erscheint. Andererseits ist es denkbar, dass der Cyclopentadienyl-Ring im $C_5H_5VOCl_2$ durch den starken Elektronenzug der beiden Cl-Atome soweit an Elektronen verarmt ist, dass elektrophile Substitutionen weitgehend erschwert sind.

IV. Ringacetylierung von $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ und Versuche zur Ringsubstitution an den Homologen $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ und $C_5H_5W(CO)_2NO$

In den bisher besprochenen Fünf- und Sechsring-Metall-Carbonylen, deren Verhalten bei aromatischen Substitutionsreaktionen im Rahmen dieser Arbeit oder von anderen Autoren erforscht wurde, stehen dem Ring 3 bzw. 4 CO-Liganden am Übergangsmetall gegenüber, die zusätzlich zum π -Elektronensextett des

Ringes jeweils 2 Elektronen zur Auffüllung der Edelgasschale des Zentralatoms beitragen. Es sei hier an $C_5H_5Mn(CO)_3$, $C_5H_5V(CO)_4$ und $C_6H_6Cr(CO)_3$ erinnert. Es erschien nun in der Folge für uns von Interesse, die Untersuchungen des reaktiven Verhaltens bei substituierenden Angriffen auf solche Verbindungen auszudehnen, in denen die Gegenseite des Ringes nicht von CO-Gruppen allein, sondern auch noch von anderen Komplexliganden, wie z.B. der sehr stabilen NO-Gruppierung besetzt ist; erfährt doch die aromatische Reaktivität des C_5H_5 -Ringes durch derartige "gemischte" Ligandengruppen gegenüber den reinen Fünfring-Metall-Carbonylen durch Symmetrie- und Dipolmomentsänderungen des Moleküls vermutlich stärkere Beeinflussungen.

Im Zuge dieser Problemstellung untersuchten wir die vor einiger Zeit erstmalig dargestellten Cyclopentadienyl-metall-nitrosyl-dicarbonyle, $C_5H_5Me(CO)_2NO$ des Cr, Mo und W (36) in ihrem Verhalten gegenüber der Friedel-Crafts-Reaktion. In diesen, unter normalen Bedingungen gut luftbeständigen, orangeroten Verbindungen ist der formal anionisierte Cyclopentadienyl-Ring über 6 π -Elektronen an das Zentralmetall gebunden, während die 2 CO-Gruppen und die NO^+ -Gruppierung im Sinne des beistehenden Elektronenschemas ihrerseits ebenfalls 6 Elektronen dem $Me(0)$ zur Erreichung der Krypton-Konfiguration des damit diamagnetischen Komplexes zur Verfügung stellen (s. Abb. 5).

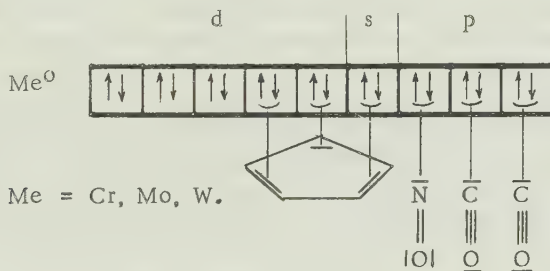
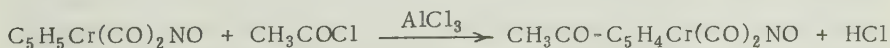


Abb. 5

1. Friedel-Crafts-Acetylierung von $C_5H_5Cr(CO)_2NO$

Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Setzt man $C_5H_5Cr(CO)_2NO$, Acetylchlorid und $AlCl_3$ im Molverhältnis 1 : 1,2 : 2 in siedendem Methylenchlorid unter N_2 -Schutz um, so beginnt eine Reaktion gemäß:



unter starker HCl-Entwicklung und Tieftrotfärbung der Lösung, die man durch mehrstündiges Sieden am Rückfluss vervollständigt. Nach Hydrolyse und der üblichen Aufarbeitung konnte man das entsprechende Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl in der guten Ausbeute von 75% isolieren. Nach mehrmaliger HV-Destillation fällt das Produkt als tiefrotes Öl an, das sich an der Luft und unter Lichteinfluss im Laufe von ca. 20 Minuten unter Braunfärbung zersetzt. Man arbeitet deshalb bei allen angegebenen Operationen unter völligem Ausschluss von Luft und direkter Sonnenbestrahlung. Das hochgereinigte Produkt, das sich in allen organischen Lösungsmitteln vorzüglich löst, verfestigt sich bei starker Unterkühlung zu schönen Kristallnadeln vom Fp. 27-28° und besitzt einen Brechungsindex von $n_D^{25} = 1,634$. Unter Stickstoff ist das neue Acetyl-Derivat bis ca. 170° stabil, oberhalb dieser Temperatur tritt jedoch langsame Zersetzung unter Schwarzfärbung ein.

Zum chemischen Nachweis der eingebauten Acetylgruppe wurde in äthanolischer Lösung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein schwerlösliches 2,4-Dinitrophenylhydrazon gefällt, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol / Essigester als feinkristalliner Komplex vom Zers.P. 200° gefasst werden konnte.

Das IR-Spektrum des unsubstituierten Cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyls zeigt bei 2028 und 1961 cm^{-1} zwei starke CO-Valenz-Schwingungen, während sich die NO^+ -Gruppe durch eine Absorption bei 1712 cm^{-1} ausweist (37). Ferner lässt sich das Vorliegen eines symmetrischen C_5H_5 -Liganden aus Banden bei 1424, 1112 und 1013/1006 cm^{-1} folgern.

Bei dem acetylierten Produkt erscheinen die beiden CO-Banden bei 2032 und 1961 cm^{-1} und die CC-Valenzschwingung bei 1421 cm^{-1} . Der neu eingeführte Substituent wird durch die Banden bei 1701, 1375 und 1280 cm^{-1} als CH_3 -CO charakterisiert, die NO-Valenz-Schwingung wird einer bei 1812 cm^{-1} neu erscheinenden Bande zugewiesen. Das bekannte Verschwinden der beiden Banden um 1100 und 1000 cm^{-1} im Spektrum unsubstituierter C_5H_5 -Liganden beim Eintreten einer Substitution, - hier bei 1112 und 1013/1006 cm^{-1} - wird auch in diesem Fall beobachtet. Allerdings tritt bei 1199 cm^{-1} eine Substituentenbande auf, die eine gesicherte Kontrolle der "1100 cm^{-1} -Bande" verhindert. Die erfolgte Substitution am Cyclopentadienyl-Ring ist jedoch völlig gesichert. Die Elementaranalyse des acetylierten Produktes und des 2,4-Dinitrophenylhydrazons spricht ebenfalls eindeutig für die erfolgreich abgelaufene Friedel-Crafts-Reaktion. Diese offensichtlich sehr leicht verlaufende und in normaler Weise zu dem recht gut stabilen Acetyl-Derivat des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ führende Acylierungsreaktion steht im Gegensatz zum Verhalten des dimeren Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyls $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, aus dem das bearbeitete Nitrosylcarbonyl durch NO-Einwirkung dargestellt werden kann (36, 39). Bei Umsatz dieser Verbindung mit Acetanhydrid und AlCl_3 in siedendem CS_2 tritt nämlich keine

Substitution der Ring-H-Atome im Sinne einer Friedel-Crafts-Reaktion ein. Es liegt lediglich die Entstehung von Cyclopentadienyl-chrom-chloriden nahe, wie aus IR-Befunden vorläufig gefolgert werden konnte (38). So scheinen überhaupt Cyclopentadienyl-Ringe in zweikernigen Molekülen mit CO-Brücken unter den Bedingungen der AlCl_3 -Acylierungen nicht substituierbar zu sein, da diese bei Einwirkung der dabei verwendeten Agenzien bevorzugt unter Abbau und verschiedenen Disproportionierungsreaktionen angegriffen werden. Diese Folgerungen bestätigten sich bisher bei Untersuchungen an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ im Arbeitskreis (40).

2. Versuche zur Acetylierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$

Die mit der erfolgreichen Darstellung des Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyls bewiesene Zugänglichkeit dieses Fünfringes für Friedel-Crafts-Reaktionen liess in der Folge auch derartige Acylierungsmöglichkeiten an den Cyclopentadienyl-metall-nitrosyl-dicarbonylen der homologen Metalle der 6. Nebengruppe Molybdän und Wolfram erhoffen. Leider wurde sofort beim Zusammengeben der Verbindungen mit AlCl_3 und Acetylchlorid in Methylenchlorid in der Kälte eine spontane Zersetzung der C_5H_5 -Komplexe beobachtet, die, wie weitere Versuche bewiesen, schon vom AlCl_3 allein ausgelöst wird. Eine Weiterverarbeitung solcher Ansätze erschien demnach von vornherein nicht sinnvoll. Die Substitutionsmöglichkeiten dieser Verbindung werden also durch die Empfindlichkeit gegenüber AlCl_3 und sicher auch den anderen Friedel-Crafts-Katalysatoren naturgemäss stark eingeschränkt. Das Beispiel des unterschiedlichen Verhaltens von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$ einerseits und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ andererseits gegenüber AlCl_3 zeigt einmal mehr den Sprung der Eigenschaften, der bei den verschiedenen Ring-Metall-Komplexen der Übergangsmetalle der 6. Nebengruppe zwischen Cr und den Höherhomologen Mo und W auftritt.

Weitere Untersuchungen müssen noch Klarheiten darüber bringen, welche anderen Reaktionsmöglichkeiten an diesen drei Metall-nitrosyl-carbonyl-Komplexen des Cyclopentadiens noch bestehen. Es ist durchaus denkbar, dass Umsetzungen mit schonenderen Partnern auch bei den beschriebenen Verbindungen der Mo und W zu erfolgreichen Substitutionen führen.

V. Versuche zur Friedel-Crafts-Acetylierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$

Als weiterer Fünfring-Metall-Komplex mit "gemischten" Liganden bot sich das vor einigen Jahren im Arbeitskreis dargestellte, diamagnetische $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ an, das durch Veresterung von Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-hydrid mit Diazomethan als gelbe Verbindung erhalten werden konnte (41). Umsetzungen des Na-Salzes des $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ mit verschiedenen

organischen Halogeniden führte in der Folge auch noch zu anderen Alkyl- und Arylverbindungen dieses Carbonyls (42). Wie aus dem beistehenden Elektronenschema (Abb. 6) ersichtlich ist, liegen in diesem Verbindungstyp erstmals echte Kohlenstoff-Wolfram- σ -Bindungen vor.

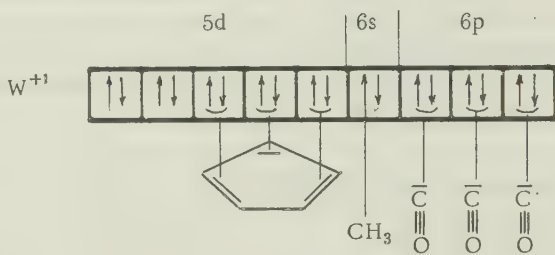


Abb. 6

Frühere Versuche (38) hatten gezeigt, dass sich die Grundsatzsubstanz $C_5H_5W(CO)_3H$ mit $AlCl_3$ und Acetanhydrid unter Friedel-Crafts-Bedingungen zu rotem $C_5H_5W(CO)_3Cl$ umsetzt, das schon von K. Fichtel (43) aus der Reaktion des Hydrids mit CCl_4 erhalten werden konnte. Es hatte also bei den Substitutionsversuchen lediglich der Austausch eines Cl-Atoms des Katalysators mit dem Hydridwasserstoff stattgefunden. Aus IR-Befunden war eine Acylierung eindeutig auszuschliessen.

Wir gingen zu Beginn unserer Untersuchungen von der Vermutung aus, dass die Methylgruppe im $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ im Gegensatz zur labilen Wolfram-Wasserstoff-Bindung eine stärkere Bindungsfestigkeit zum Metall hin aufweist und eine Ringsubstitution gegenüber dem Angriff eines Cl-Atoms am Metall bevorzugt abläuft. Daher setzten wir $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ mit $AlCl_3$ und Acetylchlorid in siedendem CS_2 um und erhielten unter HCl -Entwicklung eine tiefrote Lösung, aus der jedoch nach der üblichen Aufarbeitung kein am Ring acetyliertes Produkt isoliert werden konnte. Es entstand lediglich neben geringen Mengen Ausgangsmaterial ein rotes Sublimat, das durch IR-Spektren-Vergleich mit einem bereits früher analysierten Produkt als $C_5H_5W(CO)_3Cl$ identifiziert wurde. In analoger Weise erhielten wir bei Verwendung von BF_3 als Acylierungskatalysator eine B- und F-haltige, jedoch Keto-Gruppen-freie Substanz, der wohl die Struktur eines $C_5H_5W(CO)_3BF_2$ zuzuschreiben sein dürfte. Die Kohlenstoff-Wolfram-Bindung wird demnach in $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ genau wie bei dem entsprechenden Hydrid bei der Einwirkung von Friedel-Crafts-Katalysatoren gespalten und durch Cl oder, wie vermutet, BF_2 ersetzt. An diesen Verbindungstypen sind dann nachfolgende Ringsubstitutionen naturgemäss stark erschwert.

B. Sechsring-Metall-Komplexe

Im Zuge der Untersuchungen über aromatische Substitutionsreaktionen an Metall-Aromaten-Komplexen im Rahmen dieser Arbeit erschien es von besonderem Interesse, die oben geschilderten Studien vom Fünfring auch auf analoge Probleme entsprechender Sechsring-Verbindungen zu übertragen. Gerade das Verhalten des Benzols, als dem Prototyp der Aromaten, in derartigen Metallverbindungen bei Ansetzen der verschiedenartigsten substituierenden Angriffe musste für die Gewinnung neuer Einblicke und wichtiger theoretischer Erkenntnisse grosse Bedeutung gewinnen. Wir wählten für diese Untersuchungen das Benzol-chrom-tricarbonyl und das Di-benzol-chrom.

I. Versuche zur Ringsubstitution des $C_6H_6Cr(CO)_3$

Als erster Typ einer grösseren Anzahl von Verbindungen der Sechsring-metall-tricarbonyle der Übergangsmetalle der 6. Gruppe wurde das Benzol-chrom-tricarbonyl $C_6H_6Cr(CO)_3$ zunächst aus Dibenzol-chrom $(C_6H_5)_2Cr$ und Chrom-hexacarbonyl $Cr(CO)_6$ in benzolischer Lösung dargestellt; später trat dieser Möglichkeit noch die präparative Bereitung unter Weglassung des ersteren aus Benzol und $Cr(CO)_6$ im Bombenrohr an die Seite (7). Mit dieser interessanten Verbindung, in der im Sinne der Abb. 7 die jeweils 2 freien Elektronen der drei CO-Gruppen und die 6 π -Elektronen des Benzols mit den Elektronen des $Cr(0)$ zur aufgefüllten Edelgasschale des Kryptons zusammentreten, war der Weg für eine ganz neue Klasse von Aromaten-Metall-Komplexen freigemacht, die in späteren Arbeiten in einer grossen Zahl von Derivaten des $C_6H_6Cr(CO)_3$ mit den verschiedenartigsten funktionellen Gruppen einen bedeutenden Ausbau erfahren hat (7, 44). Wie Arbeiten der letzten Jahre zeigten, hat sich die neuartige Synthese von Ring-Metall-Komplexen durch Umsatz entsprechender Metallcarbonyl mit den unterschiedlichsten organischen Ringsystemen für die Weiterentwicklung der metallorganischen Chemie als ausserordentlich fruchtbar erwiesen.

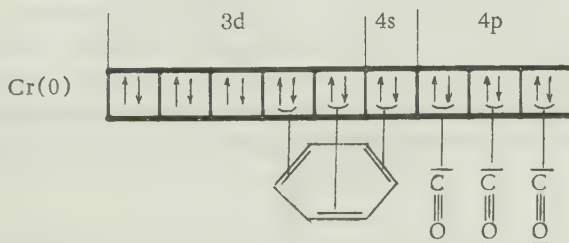


Abb. 7

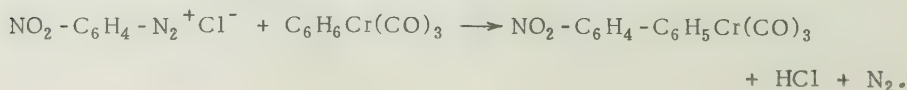
Wir hatten schon zuvor erwähnt, dass im Laufe der vorliegenden Untersuchungen zwei Arbeiten über Substitutionsreaktionen am Benzol-chrom-tricarbonyl erschienen waren, die unabhängig voneinander über die erfolgreich verlaufene Friedel-Crafts-Acylierung berichteten, die mittels Acetylchlorid und AlCl_3 zu dem gut beständigen, sublimierbaren Acetophenon-chrom-tricarbonyl $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ führte (31). Um weitere Einblicke in das reaktive Verhalten des $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ zu bekommen, haben wir darüberhinaus im folgenden Mercurierungs- und Phenylie-rungsversuche unternommen.

1. Versuche zur Mercurierung mit Quecksilberacetat

Dazu wurde Benzol-chrom-tricarbonyl und $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in Eisessig im Mol-verhältnis 1 : 1 umgesetzt. Durch einige Versuche konnte festgestellt werden, dass der Chrom-Komplex bei zunehmender Zeitdauer der Umsetzung und mit steigender Temperatur eine fortschreitende Zersetzung durch die oxydative Wirkung der $\text{Hg}(\text{II})$ -Verbindung erfuhr. In der Eisessiglösung machte sich dieser Vorgang an dem immer tiefer werdenden Grün freier $\text{Cr}(\text{III})$ -Ionen bemerkbar. So liess sich bei einem Ansatz nach 17stündiger Einwirkung der Komponenten bei 60° kein Ausgangsmaterial und kein Chlormercuri-Derivat durch Fällung mit KCl gewinnen. Auch bei halbstündigem Umsatz bei 100° trat bei dem anschliessenden Versetzen mit KCl keine Fällung auf; erst nach dem Verdünnen der Lösung mit dem gleichen Volumen H_2O setzte sich ein gelber Niederschlag ab, der sich je-doch durch sein Verhalten und aus IR-Befunden als mit verschiedenen Hg -Ver-bindungen verunreinigtes $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ identifizieren liess. Eine Mercurierung konnte also auf diesem Wege an diesem Sechsring-System nicht erreicht werden. Bei den zur Mercurierung erforderlichen Temperaturbedingungen läuft wohl die Zerstörung des Komplexes durch oxydative Einflüsse bevorzugt ab.

2. Phenylierungsversuche durch Diazoniumsalz-Zerfall

Wie schon eingangs erwähnt, lässt sich das Ferrocen durch die Einwirkung von Diazoniumsalzen in interessanter Weise an den Ringen phenylieren. Durch Varia-tion der Reaktionsbedingungen und der beteiligten Partner konnte so eine grosse Anzahl verschiedener Phenyl-Derivate dargestellt werden (5a, 5b). Es wurde nun in Anlehnung an diese Arbeiten versucht, auch vom Benzol-chrom-tricarbonyl durch eine derartige Reaktionsweise phenylierte Produkte herzustellen. Als Di-zonium-Komponente kam dabei das p-Nitrophenyl-diazoniumchlorid zur Anwen-dung, das sich etwa nach folgender Gleichung mit $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ umsetzen sollte:



Dazu wurde das Diazoniumsalz mit Benzol-chrom-tricarbonyl im Molverhältnis 10 : 1 in einem Äther/Wasser-Zweiphasensystem bei Raumtemperatur zur Umsetzung gebracht. Die ätherische Phase färbte sich langsam braunrot. Nach der Aufarbeitung konnten aus dieser Schicht neben grösseren Mengen verschiedenartiger rein organischer Produkte lediglich geringe Mengen des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden. Der grösste Teil wurde während der Reaktion wohl zerstört. Bei diesen Ansätzen wurden keine Anzeichen für eine eingetretene Phenylie- rung des $C_6H_6Cr(CO)_3$ beobachtet. Es bleibt jedoch weiteren Untersuchungen vorbehalten, abschliessende Aussagen über diesen Reaktionstyp und seine Anwen- dung auf das beschriebene Sechsring-Metall-Carbonyl zuzulassen.

II. Versuche zur Ringsubstitution und Reaktivität des $(C_6H_6)_2Cr$

Das Di-benzol-chrom(0) nimmt, genau wie das Ferrocen im System der Di- cyclopentadienyle, als Ausgangspunkt einer ganz neuen Klasse metallorganischer Verbindungen mit ungeladenen aromatischen Ringen eine zentrale Stellung in der Aromatenkomplexchemie ein. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass schon bald nach seiner erstmaligen Darstellung (4) durch eine neuartige "reduzierende Friedel-Crafts-Reaktion" aus $CrCl_3$, Al, $AlCl_3$ und Benzol im Bombenrohr die Problematik seines aromatischen Charakters Gegenstand von Untersuchungen wurde (49), die angesichts der ausserordentlichen Fülle von Reaktionsmöglich- keiten am Ferrocen neben der Mehrung theoretischer Kenntnisse auch erhebli- ches präparatives Interesse beanspruchten.

Es ist heute als gesichert zu betrachten, dass im $(C_6H_6)_2Cr$ eine Elektronen- besetzung nach beistehender Abb. 8 im Sinne einer Durchdringungskomplex- bindung mit Beteiligung aller 12 π -Elektronen der beiden Benzolringe vorliegt. Das Vorliegen nur Coulomb'scher Kräfte oder einfacher d_{π} - p_{π} -Bindungen kann wohl nach dem heutigen Wissensstand eindeutig ausgeschlossen werden.

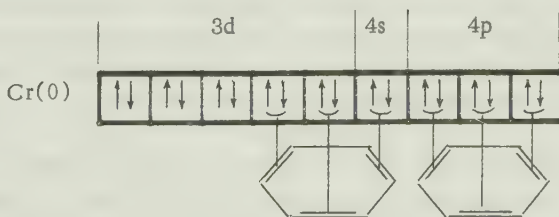


Abb. 8

Die oben erwähnten Arbeiten über die Substituierbarkeit der Ringwasserstoff- atome der Benzolringe im Di-benzol-chrom(0) befassten sich zunächst mit der

Anwendung der herkömmlichen, von der organischen und der Ferrocen-Chemie her schon "klassisch" gewordenen Arbeitsweise wie auch der dort üblichen Reaktionsbedingungen auf das Problem. So wurden Friedel-Crafts-Reaktionen, Mercurationen und Metallierungen mit Li-butyl als elektrophile Substitutionstypen, radikalische Umsetzungen mit Dibenzoylperoxyd, N-Nitrosoacetanilid und Azodicarbonsäureester und schliesslich die nucleophile Tschitschibabin-Reaktion mit NaNH_2 durchgeführt. Auf allen diesen Wegen und trotz einer grossen Variationsbreite der angesetzten Bedingungen konnten die Autoren jedoch keine Substitution an diesem System erreichen; je nach den angewendeten Reaktionsbedingungen wich die Verbindung einer Substitution durch Übergang in das $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^+$ -Kation oder Zerstörung des Gesamtkomplexes aus. Irgendwelche Anzeichen für den erfolgreichen Verlauf einer der angesetzten substituierenden Angriffe konnten nicht erhalten werden. Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war, aufbauend auf die von Fischer und Fritz gewonnenen Erkenntnisse durch Anwendung der verschiedenartigsten Substitutionsmöglichkeiten weiteres Material über die aromatische Reaktivität des Di-benzol-chroms zu bekommen und darüberhinaus womöglich zur Darstellung neuer Derivate desselben zu gelangen.

1. Friedel-Crafts-Reaktionen mit verschiedenen Katalysatoren

Die Hauptarbeit der vorher erwähnten Untersuchungen (49) im Arbeitskreis über die aromatische Reaktivität des Dibenzolchroms widmeten die Autoren der Friedel-Crafts-Reaktion mit AlCl_3 als Katalysator, die wegen ihres weiten Anwendungsbereiches in der organischen Chemie bei der Substitution von Aromaten am ehesten erfolgversprechend erschien. Dabei stellte sich jedoch schon bald heraus, dass sich $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ mit AlCl_3 unter Bildung des in den meisten organischen Solvenzien unlöslichen $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^+$ -Kations umsetzte, so dass ein Weiterreagieren im Zweiphasensystem naturgemäss äusserst unwahrscheinlich wurde. Bei Verwendung grösserer Überschüsse an AlCl_3 und Verschärfung der Reaktionsbedingungen trat schliesslich völlige Zerstörung des Komplexes ein. Arbeiten (50) der letzten Zeit über den Bildungsmechanismus der Dibenzolchrom-Synthese haben auch für das Acylierungsproblem eine weitgehende und befriedigende Klärung gebracht. Danach setzt sich die Verbindung mit AlCl_3 etwa nach:



unter Oxydation zum Tetrachloroaluminat des Kations und Al-Abscheidung um. Bei noch grösserem AlCl_3 -Überschuss findet darüberhinaus gemäss:



die Bildung des auch bei der sogenannten "reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese"

entstehenden Primärkomplexes statt. Erstaunlich ist hierbei die enorme Tendenz des Di-benzol-chroms, unter Reduktion des Al(III) zum metallischen Al(0) in das entsprechende Kation überzugehen. Es ist nach Auffindung dieser Zusammenhänge meines Erachtens nicht verwunderlich, dass Friedel-Crafts-Acylierungen wegen dieser Mitbeteiligung des Katalysators bei der Reaktion nicht gelangen. Die Ausfällung des schwerlöslichen, gelben Kations und dessen gegenüber elektrophilen Substitutionen weitgehend abgeminderter Reaktivität verhindern wohl stets das Eintreten eines Substituenten.

Bei der Suche nach anderen katalytisch wirksamen Verbindungen musste man sich von dem Gedanken leiten lassen, wie diese sich angesichts der geschilderten reduzierenden Wirksamkeit des $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ verhalten würden. So schieden begreiflicherweise FeCl_3 und SnCl_4 wegen ihrer starken Oxydationswirkung aus, ebenso die als in gleicher Weise wirksam beschriebenen Säuren HF , H_2SO_4 und H_3PO_4 , da nach unseren Beobachtungen Di-benzol-chrom(0) bei Berührung mit Säuren gleichfalls spontan einer schnellen Kationbildung unterliegt. So kamen für die Fortführung der Acylierungsversuche lediglich BF_3 , ZnCl_2 und P_2O_5 als Reaktionskatalysatoren in Frage.

Borfluorid ist in Gasform und als Ätherat schon seit längerer Zeit als recht gut wirksamer Friedel-Crafts-Katalysator bekannt (24). Es wirkt auf Grund seines analogen elektronischen Aufbaues genau wie das AlCl_3 als Lewis-Säure und kann in gleicher Weise durch Anlagerung an den Keto-Sauerstoff des acylierenden Agens eine aktivierende Rolle übernehmen. So lassen sich in vorzüglichen Ausbeuten und glattem Reaktionsablauf carbocyclische und heterocyclische Aromaten mit Acylhalogeniden und Säureanhydriden mit seiner Hilfe zur Umsetzung bringen (51). Bei der Reaktion des Di-benzol-chroms mit BF_3 -Ätherat und Acetylchlorid bzw. Acetanhydrid hingegen konnte schon nach kurzer Zeit ein braun-grüner Niederschlag beobachtet werden, dessen Menge mit steigendem BF_3 -Zusatz und längerer Einwirkungsdauer ständig zunahm, bis schliesslich zum Schluss die überstehende Lösung fast völlig farblos war. Diese Fällung konnte durch Behandeln mit Aceton in einen löslichen, mit Äther wieder ausfällbaren gelben Anteil und einen, den grösseren Teil bildenden schwarzen Niederschlag getrennt werden. Wie die qualitative Analyse und eine IR-Aufnahme des gelben Materials ergaben, handelte es sich wohl um das $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]\text{BF}_4$, da es die üblichen Eigenschaften der Di-benzol-chrom-Kation-Salze, wie Wasserlöslichkeit und Lichtempfindlichkeit, aufwies. Eine eingetretene Acetyl-Gruppe konnte bei diesem und allen anderen ähnlichen Ansätzen nicht beobachtet werden. In dem schwarzen Anteil konnte trotz sorgfältiger Wiederholung der Analyse qualitativ kein Bor nachgewiesen werden. Auf Grund der Löslichkeitseigenschaften und eines positiven Chrom-Nachweises bestand die Substanz mit Wahrscheinlichkeit aus metallischem Chrom. Aus diesen Befunden kann man nun wohl auch auf den

Reaktionsablauf bei der Einwirkung von BF_3 auf Di-benzol-chrom(0) schliessen. Im Gegensatz zum AlCl_3 oxydiert das BF_3 den Komplex nicht zur Kation-Stufe, die äusserst geringen Mengen an $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]\text{BF}_4$ dürften wohl auf geringe Sauerstoffspuren im Lösungsmittel zurückzuführen sein, sondern löst die Benzolringe unter Zurücklassung des freien Metalls aus dem Komplexverband. Eine Friedel-Crafts-Reaktion kann naturgemäss bei diesem Ablauf nicht zum Zuge kommen.

Auch bei Verwendung von wasserfreiem ZnCl_2 als Acylierungskatalysator konnte keine erfolgreich verlaufende Reaktion erreicht werden. In diesem Fall trat weder eine unerwünschte Nebenreaktion, wie Oxydation zur 1wertigen Stufe des Chroms, noch irgendeine sonstige Veränderung der Partner ein. ZnCl_2 ist in seiner katalytischen Reaktivität schon soweit abgemindert, dass am Di-benzol-chrom-System keine Substitution mehr eintreten kann.

P_2O_5 kann, wie schon seit einiger Zeit bekannt ist, ebenfalls als HCl -abspaltendes Agens bei Acylierungen aromatischer Verbindungen Verwendung finden (52). So erhält man beispielsweise durch Umsatz von Benzol mit Benzoylchlorid und P_2O_5 bei 180-200° im Bombenrohr in allerdings schlechter Ausbeute Benzophenon. Immerhin erschien es lohnend, auch diese Verbindung im Zusammenhang mit den vorliegenden Untersuchungen mit Di-benzol-chrom und einem Acylierungsmittel zum Umsatz zu bringen. Dazu wurde eine Lösung von $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ in Acetanhydrid mit P_2O_5 im Molverhältnis 1 : 1 einige Zeit auf Siedetemperatur erhitzt. Schon bald nach dem Zusammengeben der Reaktionspartner fiel der typische gelbe Niederschlag eines Di-benzol-chrom(I)-salzes aus, der sich bei fortschreitender Erhitzung schnell dunkel färbte. So konnten bei den einzelnen Ansätzen lediglich mehr oder weniger grosse Mengen des eingesetzten Materials in Form dieses Kations zurückgewonnen werden. Daneben trat weitgehende Zersetzung des Komplexes ein, so dass kein acetyliertes Produkt gefasst werden konnte. P_2O_5 wirkt selbst schon so stark oxydierend auf den Benzolkomplex ein, dass neben dem Auftreten des gelben Kations auch schon grössere Anteile im Laufe der Reaktion zerstört werden und eine Acylierung damit weitgehend ausgeschlossen wird.

2. Friedel-Crafts-Reaktionen in flüssigem SO_2

Flüssiges SO_2 , das schon seit langem in der Petrochemie zur Extraktion von Aromaten aus gesättigten Kohlenwasserstoffen Verwendung gefunden hat, ist ein vorzügliches Lösungsmittel und Reaktionsmedium für eine ganze Reihe organischer Reaktionen. So lassen sich Sulfurierungen mit SO_3 (53) und die Darstellung von Carbylsulfaten aus Alkoholen und Olefinen (54) in bequemer Weise in diesem Solvens durchführen. Weitere Arbeiten (16a) zeigten auch die Ausdehnung der Anwendungsmöglichkeiten auf die Sulfurierung organischer Ver-

bindungen mit Chlorsulfonsäure, die Veresterung von Phenolen, die Addition von Brom und Bromwasserstoff an olefinische Doppelbindungen und nicht zuletzt auf die Verwendung desselben als Lösungsmittel der Friedel-Crafts-Reaktion.

Wie schon vorher ausgeführt, liessen sich die verschiedensten normalerweise bei diesem Reaktionstyp gebräuchlichen Katalysatoren wegen ihrer oxydierenden oder zersetzenden Eigenschaften auf das Di-benzol-chrom in den üblichen Solvenzen nicht anwenden. Da sich AlCl_3 in verflüssigtem SO_2 schon bei niedrigen Temperaturen vorzüglich löst (8 g/100 g SO_2 bei -8°), gingen wir von der Überlegung aus, dass unter diesen Bedingungen in SO_2 die oxydierende Wirkung des AlCl_3 zugunsten seiner katalytischen Aktivität zurücktritt und so Substitutionen möglich werden könnten.

Im Laufe der Arbeiten hat sich nunmehr herausgestellt, dass sich das Di-benzol-chrom bei ca. -70° vorzüglich mit rotbrauner Farbe in flüssigem SO_2 löst. Arbeitet man solche Lösungen auf, indem man das Solvens abdampft und den Rückstand im HV sublimiert, so konnten nur 8% des eingesetzten $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$ in Form seines braungrünen Sublimats zurückgewonnen werden. Der Rest des Komplexes lag im Sublimationsrückstand als Kation vor, das mit den üblichen Fällungsreagenzien, wie Kalignost und Reineckeat, in Form kristalliner Niederschläge ausgefällt werden konnte. Unverständlicherweise tritt also schon bei diesen niedrigen Temperaturen eine Oxydation des Komplexes wohl durch das Solvens selbst ein. Interessanter waren die Verhältnisse bei der Einwirkung von AlCl_3 auf Di-benzol-chrom in diesem Medium. Beim Zusammengeben der Komponenten bei -70° bildete sich zunächst die tiefbraunrote Lösungsfarbe aus, während das AlCl_3 teilweise in Lösung ging. Erst bei vorsichtigem Steigern der Temperatur begann bei ca. -40° die Ausscheidung eines gelben Niederschlages, bis schliesslich die gesamte Lösung tiefgelb gefärbt war. Aus diesem Ansatz konnte ebenfalls die gesamte eingesetzte Di-benzol-chrom-Menge in Form seines fällbaren Kations zurückgewonnen werden. Eine Umsetzung mit dem Katalysator ist also selbst bei diesen Temperaturen nicht zu vermeiden, was wohl unzweifelhaft für die enorme Tendenz zur Bildung derartiger kationischen Komplexe spricht. Völlig anders verlief die Umsetzung hingegen bei Zugabe von Acetylchlorid zu der rotbraunen $\text{AlCl}_3/(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$ -Lösung bei -70° . Dabei schied sich sofort ein gelber Niederschlag aus, in den grüne Anteile eingebettet waren, die überstehende Lösung hatte einen orangefarbenen Ton angenommen. Aus diesen Ansätzen konnten wiederum neben erheblichen Mengen an freiem Cr(III) -Ion nur mehr das Kation des Di-benzol-chroms zurückgewonnen werden. Anzeichen für eine eingetretene Acylierung wurden nicht beobachtet. Obwohl diese geschilderten Vorgänge in flüssigem SO_2 noch nicht sehr durchsichtig erscheinen, liegt die Vermutung nahe, dass auch hier eine Oxydation zum Kation einmal durch das Solvens selbst und andererseits durch den Katalysator in Betracht zu ziehen ist,

so dass die Verwendung dieses Lösungsmittels gegenüber den bisher angewandten keine wesentlichen Vorteile erbringt. Dass sich prinzipiell derartige metallorganische Verbindungen in SO_2 acetylieren lassen, ist durch die beim $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ beschriebene gelungene Darstellung des Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tri-carbonyls hinreichend bewiesen.

Zusammenfassend lässt sich bei der kritischen Betrachtung aller dieser Friedel-Crafts-Acylierungsversuche feststellen, dass die Anwendung dieser Substitutionsmöglichkeit bisher an der leichten Oxydierbarkeit des Di-benzol-chroms durch die verwendeten Katalysatoren gescheitert ist. Es mussten daher im folgenden andere Wege zur Lösung dieses Problems beschritten werden.

3. Umsetzungen mit nucleophilen N-Verbindungen

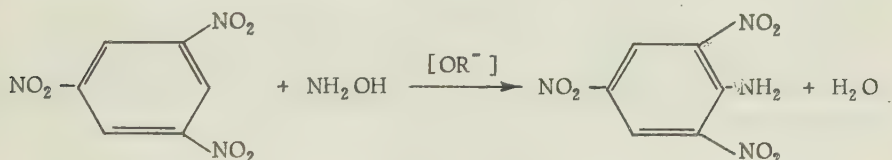
Die wichtigsten elektrophilen Substitutionstypen der Aromatenchemie sind nach dem bisherigen Kenntnisstand aus verschiedenen Gründen auf das Di-benzol-chrom nicht anwendbar. Nitrierungen, Halogenierungen und Sulfurierungen scheiden von vornherein wegen ihrer stark oxydierenden Wirkung und der daraus resultierenden Zerstörung des Komplexes aus diesen Erörterungen aus. Auch die Friedel-Crafts-Reaktion birgt, wie in den vorhergehenden Abschnitten aufgezeigt werden konnte, eine erhebliche Problematik in sich, die bisher brauchbare Ergebnisse verhinderte.

So richteten wir in der Folge das Hauptaugenmerk auf Umsetzungen mit nucleophilen Partnern, konnte man doch annehmen, dass die Benzolringe des $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ durch die Bindungsbeteiligung seiner π -Elektronen so weit an Elektronen verarmt ist, dass gerade nucleophile Reaktionen zum Zuge kommen könnten. Im übrigen haben alle derartigen Agenzien - sie bestehen meist aus Stickstoffverbindungen - den Vorteil, dass sie nicht oxydierend, sondern eher reduzierend wirken. Störende Nebenreaktionen fallen daher bei ihrer Verwendung weitgehend weg.

Zunächst wurde in Wiederholung von Versuchen im Arbeitskreis (49) NaNH_2 mit Di-benzol-chrom bei 180° im Rotierautoklaven umgesetzt. Dieser Reaktionstyp, erstmalig von Tschitschibabin (55) in der organischen Chemie zur Anwendung gebracht, dient als charakteristische nucleophile Substitutionsreaktion zur Einführung des NH_2 -Restes in den Pyridinkern. An ihm gelingen bekanntlich elektrophile Reaktionen am Kohlenstoff wegen des stark positivierenden mesomeren Effekts seines N-Ringgliedes nicht mehr; neue Gruppen können nur mit Hilfe nucleophiler Reaktionspartner eingebaut werden. Wie sich bald erwies, lassen sich ähnliche Reaktivitätsverhältnisse für die Ringe des Di-benzol-chroms hingegen nicht postulieren. Es fand nämlich bei der Tschitschibabin-Reaktion selbst bei den angewandten hohen Temperaturen neben geringfügiger Zersetzung

keine Reaktion statt. Das eingesetzte Material konnte fast quantitativ zurückgewonnen werden.

Bei einem anderen Versuch gingen wir von der hypothetischen Vorstellung aus, dass die Benzolringe des $(C_6H_6)_2Cr$ durch ihre dreifach koordinative Beanspruchung eine ähnliche elektronische Verteilung wie 1,3,5-Trinitrobenzol aufweisen, liegen doch auch in ihm drei elektronenabziehende Zentren vor. Nach einigen älteren Arbeiten lässt sich aus diesem durch Umsetzung mit Hydroxylamin und Alkoholaten in nucleophiler Reaktion das Pikramid darstellen (59), wie aus folgender Gleichung hervorgeht:



Bringt man unter Einhaltung der gleichen Bedingungen Di-benzol-chrom mit Hydroxylamin und Na-t-butylat in absolutem t.-Butanol zur Umsetzung, so konnte jeweils nur das eingesetzte Ausgangsmaterial wiedergewonnen werden. Für eine eingetretene Substitution wurden keine Anzeichen erhalten.

Aus der Literatur sind in einer ganzen Reihe von Veröffentlichungen nucleophile Substitutionen am Nitrobenzol mit Hilfe von disubstituierten Alkali-Amiden bekannt geworden. So konnte man Umsetzungen mit Na-diphenylamid (58), K-carbazol (57) und Na-piperidid (56) erreichen, wobei analog zur Tschitschibabin-Reaktion die entsprechende neue C-N-Bindung unter Eintritt des nucleophilen Partners geknüpft wird. Am Di-benzol-chrom haben derartige Reaktionstypen dagegen nicht zu dem erwünschten Erfolg geführt. Es wurden Umsetzungen mit Piperidin und $NaNH_2$, Na-diphenylamid, Li-diäthylamid und Li-Al-diäthylamid bei weiter Variation der Versuchsbedingungen erprobt; in den meisten Fällen konnte lediglich das eingesetzte $(C_6H_6)_2Cr$ wieder zurück erhalten werden. Zersetzungen des Komplexes oder Bildung des Kations konnte in bemerkenswerten Mengen nicht beobachtet werden.

Es bleibt späteren Arbeiten überlassen, bei weiterer Verschärfung der Reaktionsverhältnisse, evtl. unter Anwendung hoher Drucke und Temperaturen, doch noch nucleophile Substitutionen dieser Art zu erreichen.

4. Umsetzungen mit Hydriden

Wie schon einmal in einem vorhergehenden Abschnitt erwähnt, setzt sich nach unseren Erfahrungen Di-benzol-chrom(0) mit verdünnten Säuren unter schneller Kationbildung wohl nach folgender Gleichung um:



Konzentrierte und vor allem oxydierende Säuren zersetzen den Komplex darüberhinausgehend vollständig.

Wissenswert war nun auch, wie sich das Di-benzol-chrom gegenüber hydridischem negativem Wasserstoff verhält. Dabei wären ja einmal Reduktionen zu niederwertigen Oxydationsstufen des Chromkomplexes und zum anderen Metallierungsreaktionen gemäss:



theoretisch denkbar. Durch den Elektronenzug zum zentralen Chrom hin könnten die Ring-Wasserstoffatome eine geringe δ^+ -Ladung bekommen, die sie zur Umsetzung mit dem negativierten Hydridpartner unter H_2 -Bildung befähigen würde. Diese Möglichkeit stünde in gewisser Analogie zur Umsetzung des allerdings stark CH-aciden Fluorens mit LiAlH_4 unter Bildung des entsprechenden 9-Lithiumfluorens (60).

So wurde Di-benzol-chrom mit LiH in siedendem Dibutyläther bei 140° und im Schmelzfluss bei 280 bis 290° zur Umsetzung gebracht. Ebenso wurden mit LiAlH_4 als hydridischem Reaktionspartner in siedendem Dibutyläther bzw. Tetrahydrofuran mit $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ Versuche durchgeführt. In allen Fällen konnte kein positives Resultat erzielt werden. Es fand keine Umsetzung der beteiligten Komponenten miteinander statt, so dass das Ausgangsprodukt unverändert zurückgewonnen werden konnte.

C. Siebenring-Metall-Komplex

Versuche zur Ringacetylierung nach Friedel-Crafts an $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$

Unter Ausnutzung der bei der Behandlung des $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ geschilderten Synthesemöglichkeit von Ring-Metall-Carbonylen konnten englische Forscher vor einiger Zeit in dem aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 1.3.5-Cycloheptatrien darstellbarem Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ erstmalig einen ungeladenen Siebenring-Komplex erhalten (8). In dieser roten, gut beständigen und

diamagnetischen Verbindung, die wohl im Sinne des beistehenden Strukturbildes (Abb. 9) aufgebaut ist, greifen wiederum die 6 π -Elektronen des olefinischen Ringtriens zusammen mit den 6 Elektronen der drei CO-Gruppen in die 4d-, 5s- und 5p-orbitals des nullwertigen Molybdäns ein. Daraus ergibt sich die in Abb. 10 dargestellte Elektronenverteilung mit einer vollaufgefüllten Edelgasschale, die völlig der des ebenfalls bekannten Benzol-molybdän-tricarbonyls $C_6H_6Mo(CO)_3$ (44) entspricht.

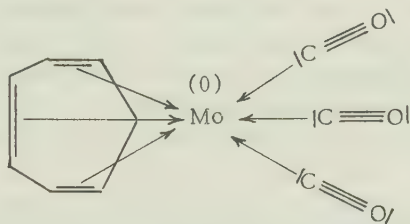


Abb. 9

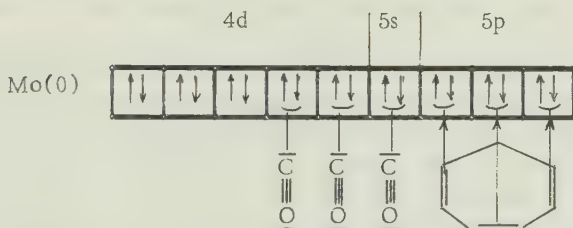


Abb. 10

Das 1,3,5-Cycloheptatrien, auch Tropiliden genannt, wurde erstmalig von Willstätter (45) dargestellt und rückte in den letzten Jahren durch die interessanten Arbeiten von Doering (46) über seine Umwandlung in das vollaromatische Tropylium-Kation $C_7H_7^+$ in den Vordergrund neuartiger Anschauungen über das Wesen des "aromatischen" Charakters. Im Cycloheptatrien selbst ist nach den heute gültigen Auffassungen die cyclische Konjugation der 6 π -Elektronen durch die Methylengruppe unterbrochen, so dass man diesem System kein aromatisches Verhalten zuschreibt. Erst beim Übergang in das $C_7H_7^+$ -Kation sind solche mesomeren Grenzzustände denkbar, so dass das Tropylium-Ion den bisher bekannten Aromaten an die Seite gestellt werden kann. Zu Beginn unserer Untersuchungen über das reaktive Verhalten des $C_7H_8Mo(CO)_3$ bei Friedel-Crafts-Reaktionen lag uns die Vorstellung nahe, dass das π -Elektronensextett des Cycloheptatrien-Ringes durch die Auflagerung auf das Metallcarbonyl und durch die Wechselwirkung mit dem gesamten Komplex-Elektronensystem eine solche Beeinflussung erfährt, dass sich eine cyclische Konjugation selbst beim ungeladenen Siebenring im Sinne der Abb. 11 ausbilden und die CH_2 -Gruppe, quasi als endocyclisches Ringglied, ausserhalb der Ringebene stehen könnte.

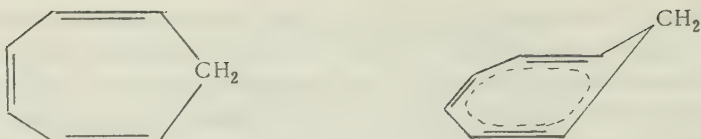


Abb. 11

Eine erfolgreich durchführbare Acylierung unter Erhaltung der Komplexbindung hätte diese rein hypothetische Auffassung nachhaltig gestützt. Dazu wurden $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$, Acetylchlorid und AlCl_3 im Molverhältnis 1 : 1,5 : 2 in siedendem Methylenchlorid zur Umsetzung gebracht, wobei die Reaktionslösung unter kräftiger HCl-Entwicklung bald eine tiefrote Farbe annahm. Aus dieser Reaktionslösung konnte jedoch nach der Solvolyse mit Methanol und der üblichen Aufarbeitung während der HV-Sublimation kein neues acetyliertes Derivat gefasst werden. Es entstanden lediglich geringe Mengen von Molybdän-hexacarbonyl, die schon damit auf eine Zersetzung des Komplexes hindeuteten. Bei einem anderen Ansatz konnte aus der wässrig-methanolischen Hydrolysemischung mit Petroläther eine gelbe Substanz extrahiert werden, die nach dem Abziehen des Solvens als rötliches Öl anfiel. Mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin liess sich ein schwerlösliches Hydrazon vom Fp. $127-128^\circ$ fällen, das jedoch im IR-Spektrum keine Absorptionsbanden im Bereich der Metallcarbonyl-Gruppen mehr aufwies. In einem nächsten Ansatz konnte das oben erwähnte rote Öl selbst durch Chromatographie über eine Al_2O_3 -Säule gereinigt und isoliert werden. Im IR-Spektrum konnten einige starke Banden der Acetylgruppe zugewiesen werden, während auch hier keine Carbonyl-Schwingungen mehr auftraten.

In einem Vergleichsversuch wurde reines Cycloheptatrien mit AlCl_3 und Acetylchlorid unter völlig analogen Bedingungen der Friedel-Crafts-Acylierung zur Umsetzung gebracht. Dabei trat ebenfalls nach kurzer Zeit unter HCl-Entwicklung eine Tieftrotfärbung der Reaktionsmischung auf. Nach der Zersetzung mit Methanol/Wasser konnte ebenfalls mit Petroläther ein in diesem Fall gelbbraunes Öl gewonnen werden, das ein tiefrotes 2.4-Dinitrophenylhydrazon vom Fp. $90-110^\circ$ ergab. Das Öl wies im IR-Spektrum wiederum starke Banden im Bereich der Keto-Gruppe auf, die auch in diesem Fall auf eine eingetretene Acetylgruppierung schliessen liessen.

Aus diesen Versuchen kann man den Schluss ziehen, dass das eingesetzte $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ unter den angewandten Bedingungen in den Cycloheptatrien-Ring und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gespalten wird. Der erstere wird in einer Folgereaktion, wie aus den Versuchsergebnissen wohl eindeutig hervorgehen dürfte, durch den Angriff des Acetylchlorids und des AlCl_3 acetyliert. Bisher sind Friedel-Crafts-Acylierungen am C_7H_8 -Ring wohl noch nicht durchgeführt worden; auf die prinzipielle Möglichkeit, dass auch olefinische Carbocyclen acyliert werden können,

wiesen schon eine Reihe von Autoren hin (47). So sei hier nur auf eine Arbeit von Darzens verwiesen, der durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyclohexen mittels AlCl_3 -Katalyse zunächst ein 1-Chlor-2-acetyl-cyclohexan erhielt, aus dem in einer Folgereaktion mit Dimethylanilin durch HCl -Abspaltung das Acetyl-cyclohexen erhalten werden konnte. Andere Autoren (47) erreichten die Umwandlung solcher Chlor-Ketone in die ungesättigten Produkte durch Behandlung mit einem AlCl_3 -Überschuss. Grundsätzlich ist es durchaus denkbar, dass auch das Cycloheptatrien-System in ähnlicher Weise einer Acylierung zugänglich ist. Die oben besprochenen Ergebnisse lassen diesen Schluss mit einiger Sicherheit zu. Mit der Beobachtung, dass sich das $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ unter Beibehaltung der Komplexbindung auf den eingeschlagenen Wegen nicht substituieren lässt, wurde die Untersuchung dieses Problems naturgemäss abgeschlossen.

D. Reaktivität und aromatischer Charakter der π -gebundenen Ringe in Metall-Aromaten-Komplexen

Bei der vergleichenden Betrachtung und kritischen Auswertung der bisher auf dem Sektor der Substitutionsreaktionen an Aromaten-Metall-Komplexen geleisteten Arbeiten, tritt zwangsläufig die Frage nach dem daraus zu schliessenden aromatischen Charakter solcher Ringsysteme im Komplexverband in den Vordergrund. In der klassischen Aromaten-Chemie, die mit der Erkenntnis des ringförmigen Aufbaus des Benzols durch August Kekule im Jahre 1865 ihren Ausgang nahm, war dann eine Verbindung "aromatisch", wenn sie sich wie Benzol verhielt. Die hohe Beständigkeit und das bevorzugte Eingehen einer ganzen Reihe als typisch aromatisch erkannter Substitutionsreaktionen vor olefinischen Additionsreaktionen, liessen ein Ringsystem in diese Verbindungsklasse einordnen. Dieser empirischen und recht einseitigen Auffassung ist mit der Entwicklung der Kenntnis des Atom- und Molekelbaus eine moderne theoretische Fundierung an die Seite getreten. Danach sind aromatische Systeme solche, in denen sp^2 -hybridisierte C- oder Heteroatome zu einem spannungsfreien und ebenen Ringskelett mit σ -Bindungen verbunden sind, in dem resonanzfähige π -Elektronen eine cyclische Konjugation ausbilden können. Die Anzahl dieser delokalisierbaren π -Elektronen ist aus theoretischen Überlegungen für energetisch begünstigte Aromaten von Hückel (63) durch die Beziehung

$$Z = 4n + 2$$

festgelegt worden, worin n eine ganze Zahl darstellt. Diese Gleichung ist jedoch im wesentlichen nur auf die verschiedenen monocyclischen Verbindungen beschränkt, von denen hier nur das Cyclopropenyl-Kation C_3H_3^+ ($n = 0$), das Benzol ($n = 1$), das Tropylium-Kation C_7H_7^+ ($n = 1$), das Cyclopentadienyl-Anion

Übersicht über die bisher durchgeführten Substitutionsreaktionen an Fünf-, Sechs- und Siebenring-Metall-Komplexen

Komplex	Friedel-Crafts-Reaktion	Mercurierung	Metallierung mit Alk.-org.-V.	Arylierung mit Diazoniumsalzen	Sonstige Reaktionen
$(C_5H_5)_2Fe$	$\oplus(5)$	$\oplus(5a)$	$\oplus(5c)$	$\oplus(5a, 5b)$	Vilsmeierreakt. $\oplus(61)$ Aminomethylierung. $\oplus(62)$
$(C_6H_5)_2Ru$	$\oplus(6)$	$\oplus(6)$	$\oplus(6)$	$\oplus(6)$	
$(C_5H_5)_2Os$	$\oplus(6)$	$\oplus(6)$	$\oplus(6)$	$\oplus(6)$	
$(C_5H_5)_2Cr$	$\emptyset(38)$				
$(C_5H_5)_2Ni$	$\emptyset(40)$				
$(C_6H_5)_3V(CO)_4$	$\oplus$	$\ominus$	$\emptyset(16)$		
$[C_6H_5Cr(CO)_3]_2$	$\emptyset(38)$		$\emptyset(38)$		
$C_5H_5Mn(CO)_3$	$\oplus$	$\ominus$	$\emptyset$		
$[C_6H_5Fe(CO)_2]_2$	$\emptyset(40)$		$\emptyset(40)$		
$C_5H_5Co(CO)_2$					
$[C_6H_5NiCO]_2$	$\emptyset(40)$				
$(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$	$\emptyset(40)$		$\emptyset(40)$		
$C_6H_5Cr(CO)_2NO$	$\oplus$				
$C_6H_5Mo(CO)_2NO$	$\emptyset$				
$C_6H_5W(CO)_2NO$	$\emptyset$				
$C_6H_5W(CO)_3H$	$\emptyset(38)$				
$C_6H_5Cr(CO)_3H$	$\emptyset(38)$				
$C_6H_5W(CO)_3CH_3$	$\emptyset$				
$(C_6H_5)_2ZrCl_2$	$\emptyset(71)$				
$C_6H_5VOCl_2$	$\ominus$				
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	$\emptyset(71)$				
$(C_5H_5)TiCl_3$	$\ominus(71)$				
$C_6H_5Cr(CO)_3$	$\oplus(31)$	$\ominus$	$\emptyset(16)$	$\ominus$	
$(C_6H_5)_2Cr$	$\emptyset$	$\emptyset(49)$	$\ominus(49)$	$\emptyset(49)$	nucleophile Reakt. $\ominus$ Umsetzg. mit Hydrid. $\ominus$
$C_7H_7Mo(CO)_3$	$\emptyset$				

Zeichenerklärung zu vorstehender Übersicht:

$\oplus$ positiv verlaufende Reaktion $\ominus$ negativ verlaufende Reaktion $\emptyset$ Zersetzung oder Nebenreaktion

Reaktionen ohne Bezeichnung sind bisher noch nicht durchgeführt worden, Bezeichnete Reaktionen ohne Literaturangabe sind in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

$C_5H_5^-$ ($n=1$) und schliesslich das Cyclodecatetraen ($n=2$) genannt seien. Aromatischer Charakter ist jedoch auch solchen Ringsystemen zuerkannt worden, in denen 2 oder mehr Ringe anelliert sind und in denen auf einen Ring eine von der Hückel-Beziehung abweichende Zahl von π -Elektronen entfällt. Als Beispiel mag hier nur das vollaromatische System des Azulens $C_{10}H_8$ stehen, das pro Ring nur 5 resonanzfähige Elektronen aufweist.

Heute dienen nur noch Resonanz- oder Mesomerieenergien, der Beweis der Planarität und die Bindungsabstände der Ringglieder als wirklich quantitative Kriterien für den aromatischen Charakter. Das Eingehen bestimmter Reaktionstypen erscheint als Kennzeichen für das aromatische Verhalten eines Systems in dem Moment fraglich, wenn man z.B. das Cyclopentadienyl-Anion oder das Tropylium-Kation betrachtet. Auf Grund ihrer Ladung sind die Reaktionen des Benzols weitgehend in Frage gestellt. Das $C_5H_5^-$ -Anion wird erst nach der Auflagerung auf das Fe(II) im Ferrocen ein normalen Substitutionsreaktionen zugängliches Gebilde.

So lassen sich aus den bisherigen Ergebnissen, wie sie aus der vorstehenden Übersicht (S. 46) hervorgehen, lediglich qualitative Schlüsse auf das Reaktionsvermögen dieser Verbindungen ziehen, eine genaue Einstufung in die bekannte Reihe der Aromaten ist nur mit gewissen Einschränkungen und unvollständig möglich. Ferrocen, Ruthenocen und Osmocen gehen alle Reaktionstypen des Benzols ein, ihr Reaktionsvermögen übersteigt das des Benzols sogar in der leichten Metallisierbarkeit mit Li-butyl. Eine Einstufung oberhalb des Benzols zu reaktiveren Systemen hin, wie Anisol oder Phenol, erscheint deshalb gerechtfertigt. $C_5H_5Mn(CO)_3$, $C_5H_5V(CO)_4$, $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ und $C_6H_6Cr(CO)_3$ sind nach den bisherigen Kenntnissen nur der Friedel-Crafts-Reaktion zugänglich. Mercurierungen gelingen schon nicht mehr, während die Umsetzung mit Li-butyl zu Angriffen des Organyl-Anions auf das Metall selbst führt (16) und daher wohl aus diesen Betrachtungen ausgenommen werden muss. Diesen Verbindungen kann gleichwohl aromatischer Charakter zuerkannt werden, sie sind allerdings wohl etwas unterhalb des Benzols nach weniger reaktiven Verbindungstypen hin einzuordnen. So ergibt sich, ganz qualitativ zu verstehen, folgende Reihe:

$NO_2-C_6H_5$ $C_6H_6Cr(CO)_3$, $C_5H_5Cr(CO)_2NO$, $C_5H_5V(CO)_4$,
 $C_5H_5Mn(CO)_3$ C_6H_6 $(C_5H_5)_2Os$, $(C_5H_5)_2Ru$,
 $(C_5H_5)_2Fe$ $C_6H_5-OCH_3$,

wobei die Reihenfolge in den Gruppen zunächst ebenfalls noch sehr abschätzend erfolgte, da die Beeinflussung der Ringreaktivität durch das zentrale Metall und die Art und Anzahl der anderen Liganden nach den bisherigen Untersuchungen noch nicht näher bekannt ist. Auffällig ist allerdings, dass die Di-cyclopentadienyl-Verbindungen eine grössere Reaktivität als die Mono-cyclopentadienyle aufweisen.

Problematisch erscheint es darüberhinaus, Einstufungen auch mit solchen Verbindungen vornehmen zu wollen, an denen bisher alle Substitutionsreaktionen negativ oder unter Zersetzung und Nebenreaktionen abgelaufen sind. Die Substituierbarkeit eines Systems ist eine hinreichende aber keine notwendige Bedingung für seinen "aromatischen" Charakter, daher wären alle Schlüsse aus solchen chemischen Befunden irreführend und verfrüht. Vielmehr müssen mit modernen physikalischen Methoden Messdaten geschaffen werden, die eindeutige Aussagen zu diesem Problem erlauben. Erst nach Bestimmung der Resonanzenergien solcher Systeme aus Verbrennungs- und Hydrierungswärmen und der röntgenographischen Vermessung der C-C-Abstände in den Ringen sind exakte Einordnungen in die obenstehende Skala durchführbar.

Ein Anfang in dieser Richtung ist in allerjüngster Zeit, erst nach Durchführung der vorliegenden Substitutionsversuche, zur Lösung des Di-benzol-chrom-Problems durch seine röntgenographische Analyse (64) gemacht worden. Wie die beistehende Skizze (Abb. 12) ergibt, sind die Bindungsabstände in den Benzolringen danach untereinander nicht gleich, sondern es bestehen je drei mit $1,36 \text{ \AA}$

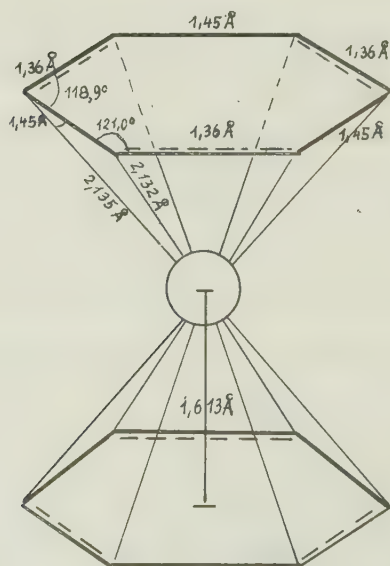


Abb. 12

und drei mit $1,45 \text{ \AA}$, so dass sich für das Molekül eine dreizählige Symmetrie ergibt. Aus dem Vergleich dieser Abstandswerte mit denen für die C-C-Einfachbindung mit $1,54 \text{ \AA}$ und die isolierte Doppelbindung mit $1,34 \text{ \AA}$ ergibt sich der interessante Schluss, dass das 6zählig symmetrische Benzol eine weitgehende Deformation zu einem 3zähligen "Cyclohexatrien-System" erfährt. Ob sich diese Tatbestände des festen kristallinen Komplexes auch auf seinen Zustand in Lösung übertragen lassen, ist bisher nicht entscheidbar. Immerhin fände die aromatische Inaktivität des Di-benzol-chroms, die aus chemischen Befunden heute feststeht, damit eine befriedigende Erklärung.

Die Aufgabe weiterer Untersuchungen wird ausserdem sein, zunächst eine Reihe von Reaktionen unter weitgehender Variierung der Bedingungen an bereits untersuchten Aromaten-Metall-Komplexen durchzuführen und die bisher gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse in der Folge auf die grosse Zahl anderer Verbindungen des gleichen Typs zu übertragen. Zusammen mit den so gewonnenen chemischen Befunden werden die ausserordentlich wichtigen physikalischen Messverfahren, die in der Zukunft der Chemie einen immer grösseren Raum einnehmen werden, weitere Beiträge zur Auffüllung der "weissen Flecken auf der Landkarte" der Chemie solcher Komplexverbindungen leisten.

Experimenteller Teil

1. Darstellung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ als Ausgangsmaterial

Zur Darstellung des $Mn(C_5H_5)_2$ gibt man in einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und N_2 -Ansatz 9 g (0,39 Mol) feinzerkleinertes Natrium unter Eiskühlung und sorgfältigem Luftausschluss zu einer Lösung von 60 ml (48 g, 0,72 Mol) frisch destilliertem Cyclopentadien in ca. 120 ml abs. Tetrahydrofuran. Nachdem man die erste stürmische H_2 -Entwicklung abgewartet hat, vervollständigt man den Umsatz durch einstündiges Kochen am Rückfluss.

Unter sorgfältigem N_2 -Schutz versetzt man diese meist leicht rötliche Lösung von NaC_5H_5 in THF mit 25 g (0,19 Mol) wasserfreiem $MnCl_2$, das man zuvor durch längeres Erhitzen von käuflichem $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ im Trockenschrank auf $220^\circ C$ hergestellt hat. Die Reaktionsmischung, die nach kurzer Zeit eine hellbraune Färbung annimmt, wird 9 Std. am Rückfluss gekocht und anschliessend im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Es hinterbleibt eine hellbraune, extrem luftzersetzliche Masse, die zur Abtrennung des gewünschten Produktes vom $NaCl$ durch HV-Sublimation gereinigt wird. Zwischen 100 und $130^\circ C$ sublimieren dabei schöne dunkelbraune Kristalle von $Mn(C_5H_5)_2$, die unter N_2 -Schutz aus dem Sublimationsgefäß entfernt werden können. Ausbeute 22,2 g, entspr. 61% d.Th., bezogen auf $MnCl_2$.

22,2 g (0,11 Mol) des auf oben beschriebene Weise dargestellten $Mn(C_5H_5)_2$ werden unter Zugabe einiger Stahlkugeln zwecks besserer Durchmischung in einem Glaseinsatz im Rotierautoklaven 20 Std. mit 240 At. CO bei ca. $140^\circ C$ behandelt. Aus dem harten, braunen Reaktionsprodukt sublimiert man anschliessend bei 60 - $70^\circ C$ im Hochvakuum das entstandene gelbe, gut luftbeständige $C_5H_5Mn(CO)_3$ ab. Fp. $77^\circ C$. Die Ausbeute beträgt 18,6 g, entspr. 80% d.Th., bezogen auf $Mn(C_5H_5)_2$.

2. Darstellung von Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl

In einem 100 ml-Dreihalskolben, der mit Rückflusskühler, Rührer und N_2 -Ansatz ausgestattet wird, löst man 1 g (4,9 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ in 50 ml wasserfreiem Schwefelkohlenstoff, nachdem man aus der Apparatur durch mehrmaliges Evakuieren die Luft durch O_2 -freien Stickstoff verdrängt hat. Anschliessend gibt man 850 mg (6 mMol) Benzoylchlorid und 1,30 mg (9,8 mMol) $AlCl_3$ zu. Die sich bald tiefrot färbende Lösung wird dann 4 Std. bei Rückflusstemperatur unter Rühren gehalten. Nach einiger Zeit scheidet sich der $AlCl_3$ -Komplex des $C_6H_5CO-C_5H_4Mn(CO)_3$ als roter kristalliner Niederschlag ab. Die Hydrolyse dieses Produktes erfolgt in schonender Weise, indem man unter

Kühlung 30 ml Methanol in die Reaktionsmischung tropft, worauf sich zwei klare orangefarbene Schichten bilden. Die untere CS_2 -Phase trennt man ab, während die Methanolschicht mit verd. HCl angesäuert und dreimal mit CS_2 ausgeschüttelt wird. Die Schwefelkohlenstofflösungen vereinigt man in einem Schlenkrohr geeigneter Grösse und destilliert das Lösungsmittel ab. Alle letztgenannten Operationen führt man zweckmässigerweise unter N_2 -Schutz durch, da das entstehende Produkt in Lösung etwas luftempfindlich ist. Der Destillationsrückstand besteht aus einer grünen Kristallmasse. Die Reinigung durch HV-Destillation erfolgt am besten, indem man das Schlenkrohr horizontal in einen elektrisch beheizbaren Ofen bis etwa zur Hälfte einführt, so dass sich das Destillat an den kälteren Teilen der Apparatur ansammeln kann. Die Temperaturkontrolle erfolgt von aussen durch ein am Schlenkrohr anliegendes Thermometer (s. Abb. 13)

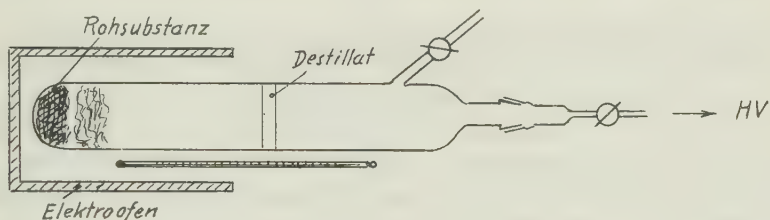


Abb. 13

Diese Destillationsanordnung, die bei Drucken von 10^{-3} bis 10^{-4} Torr schon eine typische Molekulardestillation darstellt und damit besonders schonend verläuft, hat sich bei allen unseren Arbeiten mit kleinsten Substanzmengen, die zunächst durch Destillation gewonnen werden mussten, ausserordentlich gut bewährt. Es konnten auf diese Weise mit relativ einfachen Mitteln Mengen bis hinunter zu 50 mg noch recht gut destilliert werden. Wenn in den folgenden Versuchsbeschreibungen nichts besonderes erwähnt ist, sind die Destillationsoperationen mit derartigen Versuchsanordnungen durchgeführt worden.

Im Falle des Benzoyl-Derivates des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ geht zwischen 100 und 120°C im HV eine hellgrüne Flüssigkeit über, die sofort zu derben Kristallen erstarrt. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt, das für Weiterreaktionen von genügender Reinheit ist, beträgt 1,42 g, entspr. 93% d.Th. bezogen auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$.

Zur weiteren Reinigung lässt sich das Produkt aus n-Hexan umkristallisieren, man erhält dann feine hellgrüne Nadelchen vom Fp. $69-70^\circ\text{C}$. Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich und in festem Zustand licht- und luftbeständig.

$\text{MnC}_{15}\text{H}_9\text{O}_4$ (Mol. Gew. 308, 15)

ber.	Mn	17,82%	C	58,46%	H	2,94%
gef.	Mn	17,20%	C	58,64%	H	3,07%

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon dieses Ketons lässt sich aus 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl in alkoholischer Lösung in tiefroten würfelförmigen Kristallen vom Fp. 234-235°C erhalten, die aus Alkohol/Essigester umkristallisiert werden können.

$\text{MnC}_2\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_4$ (Mol. Gew. 488, 27)

ber.	Mn	11,25%	C	51,63%	H	2,68%	N	11,47%
gef.	Mn	11,57%	C	51,25%	H	2,87%	N	11,63%

Die Darstellung des Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-oxims geschah in der Weise, dass in einer Mischung von 10 ml Pyridin und 10 ml Alkohol 1 g (3,2 mMol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 2 g (2,8 mMol) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ gelöst und 4 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt wurden. Die Aufarbeitung geschah in der gleichen Weise, wie bei dem Oxim des Acetyl-Derivates beschrieben. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (2 : 1) konnte das Oxim in Form goldgelber Blättchen vom Fp. 140-142°C gewonnen werden. Ausbeute 943 mg (90% d.Th.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NMn}$ (323, 2)

ber.	Mn	16,99	C	55,74	H	3,12	N	4,33
gef.	Mn	16,82	C	55,84	H	3,01	N	4,24

3. Darstellung des AlCl_3 -Komplexes von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$

Zur Darstellung des AlCl_3 -Komplexes des Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls löst man in einem 100 ml-Dreihalskolben, der mit Rückflusskühler, Rührer und N_2 -Ansatz ausgestattet ist, 1 g (4,9 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, 850 mg (6 mMol) Benzoylchlorid und 1,30 g (9,8 mMol) AlCl_3 in ca. 50 ml CS_2 und bringt die Mischung zum Sieden. Nach vierstündigem Kochen am Rückfluss hat sich eine reichliche Menge eines schwerlöslichen, tiefroten Kristallniederschlags gebildet, den man unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss über eine G4-Fritte absaugt. Den dabei zurückbleibenden, in trockenem Zustand nunmehr hellrot gefärbten Niederschlag überführt man in ein Schlenkrohr und unterwirft ihn einer Hochvakuum-Sublimation. Man kann dazu die gleiche Anordnung, wie in Abb. 13 beschrieben, mit Erfolg benutzen. Zwischen 100 und 130°C geht zunächst eine grosse Menge des Benzoyl-Derivates über, während sich das AlCl_3 in der vorgeschalteten Kühlfalle sammelt. Steigert man nun die Temperatur auf

180 bis 200°C, so sublimiert eine tiefrote, mikrokristalline Substanz, deren Chlorid-Gehalt anschliessend massanalytisch nach Volhard ermittelt wurde.

Einwaage: 105,7 mg. Die Substanz wurde in dest. H₂O gebracht und zur vollständigen Hydrolyse kurz aufgekocht.

Vorgelegt: 10,00 ml 0,1n AgNO₃, zurücktitriert mit 0,1n NH₄SCN, Indikator: Fe(III)-Salzlösung. Verbrauch an NH₄SCN: 2,91 ml.

Verbrauch an 0,1n AgNO₃: 7,09 ml, das entspricht 25,15 mg Cl⁻.

Der daraus berechnete Chlorid-Gehalt beträgt 23,80%, was einer Zusammensetzung des Komplexes von



entspricht. Der theoretische Wert liegt bei 24,09% Cl⁻.

4. Darstellung von Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl

a) durch Acetylierung mit Acetylchlorid

Man bringt in einer Apparatur, wie unter 2. beschrieben, 1 g (4,9 mMol) C₅H₅Mn(CO)₃, 460 mg (5,9 mMol) Acetylchlorid und 130 mg (9,8 mMol) wasserfreies AlCl₃ in 50 ml CS₂ unter vierstündigem Kochen am Rückfluss zur Reaktion und arbeitet wie vorher auf. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein zähflüssiger Rückstand, den man der HV-Destillation unterwirft. Bei 70-100°C geht eine hellgrüne Flüssigkeit über, die zu grossen Kristallen erstarrt. Zweckmässigerweise arbeitet man dabei unter Lichtausschluss. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 1,05 g, entspr. 88% d.Th. bezogen auf C₅H₅Mn(CO)₃. Das Acetylderivat wird aus n-Hexan umkristallisiert. Es bildet hellgelbe Kristallnadelchen vom Fp. 40-41°C. Die Substanz ist in CS₂, Benzol, Äther und Alkohol gut löslich und in fester Form licht- und luftbeständig.

C₁₀H₇O₄Mn (Mol. Gew. 246,08)

ber.	Mn	20,80%	C	48,80%	H	2,86%
gef.	Mn	20,95%	C	49,01%	H	2,97%

Das wiederum aus alkoholischer Lösung erhaltliche 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls besteht aus dunkelroten massiven Kristallen mit dem Fp. 227-228°C, die man aus Äthanol/Essigester umkristallisieren kann.

C₁₆H₁₁O₇N₄Mn (Mol. Gew. 426,21)

ber.	Mn	12,88%	C	45,08%	H	2,60%	N	13,14%
gef.	Mn	12,63%	C	44,94%	H	2,71%	N	13,34%

b) durch Acetylierung mit Acetanhydrid

500 mg (2,5 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 931 mg (7,0 mMol) $AlCl_3$ werden in 40 ml CS_2 gelöst, dann setzt man 300 mg (3,0 mMol) Acetanhydrid zu. Nach kurzer Zeit setzt Erwärmung ein und die Lösung färbt sich tiefrot; durch einstündiges Kochen am Rückfluss vervollständigt man den Umsatz. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgt in gleicher Weise wie oben angegeben. Die Ausbeute beträgt 430 mg, entspr. 76% d.Th. Durch Mischschmelzpunkt mit dem aus Acetylchlorid gewonnenen Produkt wurde die Substanzidentität nachgewiesen.

c) Acetylierung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ in flüssigem SO_2

In einer Apparatur, wie in Abb. 14 dargestellt, wurden zu 500 mg $C_5H_5Mn(CO)_3$ (2,4 mMol) ca. 15 ml SO_2 bei -65° kondensiert. Das SO_2 , das einer handelsüblichen Bombe entnommen wurde, passierte vor der Kondensation zur peinlichen Trocknung 2 Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 und ein U-Rohr mit P_2O_5 auf Glaswolle. Der Mangankomplex löste sich in dem verflüssigten Gas sehr leicht mit intensiv gleber Farbe auf. Anschliessend wurden 650 mg (4,9 mMol) $AlCl_3$ und 230 mg (2,9 mMol, 0,21 ml) Acetylchlorid zugegeben und die Reaktionsmischung unter häufigem Umschütteln 3 Std. zwischen -25° und -15° in einem Methanol/ CO_2 -Gemisch stehen gelassen.

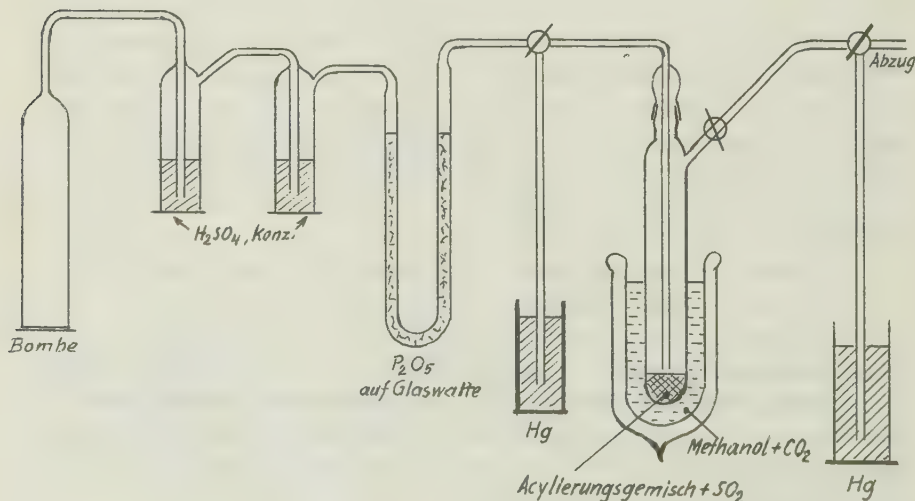


Abb. 14

Im Laufe der Zeit stiegen vom ungelösten AlCl_3 -Anteil tiefrote Schlieren auf, die schliesslich zu einer intensiven Rotfärbung der ganzen Lösung führten. Zuletzt dampfte man das Lösungsmittel bei ca. $+5^\circ$ ab, wobei ein fester rotbrauner Rückstand hinterblieb. Zur schonenden Solvolyse dienten 15 ml Methanol bei -30° , dem nach dem Auftauen noch 15 ml H_2O zugesetzt wurden. Dieses Hydrolysegemisch konnte mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt werden und nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus den vereinigten organischen Phasen hinterblieb ein halbfester gelbbrauner Rückstand, der anschliessend der HV-Destillation unterworfen wurde. Zwischen 80 und 100° sammelte sich eine gelbe Flüssigkeit an, die im Laufe einiger Zeit zu grossen derben Kristallen erstarrte. Wie durch Nachweis der Keton-Funktion mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Mischschmelzpunkt mit einem nach 4a. gewonnenem authentischem Material bewiesen werden konnte, handelte es sich um ziemlich reines Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl. Ausbeute 350 mg = 66,7% d.Th.

Zur Darstellung des Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-oxims wurden in einem kleinen Kolben mit Rückflusskühler 1 g (4 mMol) $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 2 g (2,8 mMol) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in einem Gemisch von 10 ml Pyridin und 10 ml absolutem Äthanol gelöst und 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum bei erhöhter Temperatur hinterblieb eine feste gelbe Kristallmasse, die auf einer Nutsche mehrfach mit Wasser durchgearbeitet und anschliessend auf einer Tonplatte getrocknet wurde. Das völlig luftbeständige Produkt konnte zur weiteren Reinigung gut aus n-Hexan umkristallisiert werden und fiel dann in schönen gelben Nadelchen vom Fp. $93-95^\circ$ an, die in Äther, Methanol und anderen polaren Solvenzien gut löslich sind. Ausbeute 954 mg (90% d.Th.)

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{NMn}$ (261,1)

ber.	Mn	21,03	C	45,99	H	3,08	N	5,36
gef.	Mn	21,33	C	45,72	H	3,13	N	5,03

5. Darstellung von [β -Carboxy-propionyl]-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Rührer, Tropftrichter und N_2 -Ansatz löst man unter N_2 -Schutz 1 g (4,9 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 1,95 g (14,7 mMol) AlCl_3 in einer Mischung von 40 ml CS_2 und 20 ml Methylenchlorid. In der Siedehitze tropft man in mässiger Geschwindigkeit eine Lösung von 590 mg (5,9 mMol) Bernsteinsäureanhydrid in 30 ml CH_2Cl_2 unter Rühren in die Reaktionsmischung ein. Diese wird sofort tiefrot, nach einiger Zeit scheidet sich ein dunkelroter Niederschlag aus. Anschliessend kocht man noch 3 Std. am Rückfluss. Die Zersetzung erfolgt durch vorsichtiges Zutropfen von 2n HCl, dabei wird zweckmässig mit Eis gekühlt. Die organische Schicht trennt man ab

und zieht die wässrige Phase mehrfach mit CS_2 aus. Die vereinigten CS_2 -Phasen besitzen eine braune Farbe. Im Vakuum zieht man das Lösungsmittel ab und unterwirft den Rückstand der HV-Destillation. Diese kann in der gleichen Weise wie im Falle des $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ im waagerechten Schlenkrohr mit elektrischer Beheizung erfolgen. Bis etwa $80^\circ\text{C}/\text{HV}$ geht eine geringe Menge $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und Bernsteinsäureanhydrid über. Zwischen 180 und 200°C Aussentemperatur destilliert dann eine gelbgrüne Flüssigkeit, die zu groben Kristallen erstarrt. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt $1,26\text{ g}$, entspr. 85% d.Th. Die Substanz kann aus n-Hexan/Benzol umkristallisiert werden, es bilden sich bei langsamer Abkühlung grosse gelbgrüne, quaderförmige Kristalle vom Fp. $112-114^\circ\text{C}$. Die Verbindung ist in fester Form licht- und luftbeständig, in Berührung mit der Lösung in organischen Solvenzien färben sich die Kristalle am Licht leicht rötlich, man arbeitet daher beim Umkristallisieren am besten unter Lichtschutz.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{Mn}$ (Mol. Gew. 304,12)

ber.	Mn	18,06%	C	47,38%	H	2,98%
gef.	Mn	18,20%	C	47,61%	H	3,24%

6. Darstellung von [1-Phenyl-1-oxy-benzyl-]cyclopentadienyl-
mangan-tricarbonyl

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Rührer, Tropftrichter und N_2 -Ansatz löst man 2 g ($6,5\text{ mmol}$) Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl in 50 ml wasserfreiem Äther und tropft unter Rühren 13 ml einer $0,7\text{ m}$ Phenylmagnesiumbromidlösung ($9,1\text{ mmol}$) in Äther zu. Die Reaktion ist nur schwach exotherm. Die grüne Reaktionsmischung wird anschliessend noch 2 Std. am Rückfluss gekocht und dann auf Eis und 5 ml konz. H_2SO_4 gegossen. Die organische Schicht wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherschichten wäscht man bis zur Neutralreaktion mit Wasser und zieht dann das Solvens ab, es hinterbleibt ein gelber Rückstand. Dieser wird nun im Hochvakuum destilliert, man kann dazu wieder die Vorrichtung, wie unter 2. beschrieben, benutzen. Nachdem zunächst bei 80°C eine kleine Menge Diphenyl übergegangen ist, destilliert zwischen 150 und 170°C eine gelbe, bald erstarrende Substanz über. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt im Durchschnitt $2,0\text{ g}$, entspr. 80% d.Th. Das Carbinol ist in Alkohol und CCl_4 leicht löslich und kann aus n-Hexan gut umkristallisiert werden. Bei langsamer Abkühlung entstehen gelbe würfelförmige Kristalle vom Fp. $124-125^\circ\text{C}$. Die Substanz ist an der Luft unzersetzt haltbar.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Mn}$ (Mol. Gew. 386,26)

ber.	Mn	14,22%	C	65,29%	H	3,91%
gef.	Mn	13,83%	C	65,07%	H	4,02%

7. Versuche zur Metallierung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit Lithiumbutyl

a) Unter Eiskühlung wurden in einem kleinen Dreihalskölbchen, das mit Rührer, Rückflusskühler mit Hg-Rückschlagventil und N_2 -Ansatz ausgerüstet war, 1 g ($4,9 \text{ mmol}$) $C_5H_5Mn(CO)_3$ in 15 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und 16,3 ml einer $0,92\text{m}$ (15 mmol) Lithiumbutyllösung in Äther zugegeben. Schon bei dieser Temperatur wies die Lösung unter Gasen nach kurzer Zeit eine dunkelrote Färbung auf, die sich nach halbstündigem Kochen am Rückfluss immer weiter vertiefte. Diese Reaktionslösung wurde über Nacht stehen gelassen und anschliessend nach Zugabe von weiteren 20 ml Äther mit einigen festen CO_2 -Stücken versetzt. Nach Beendigung der Reaktion und Auftauen wurde die nunmehr braune Lösung auf 100 ml halbkonzentrierte H_2SO_4 , der einige Eisstücke beigegeben waren, gegossen, wobei sich bald eine klare braune Ätherschicht ausbildete. Nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ konnte das Solvens abgezogen werden und es hinterblieb ein dunkelbrauner schmieriger Rückstand. Bei der Destillation im HV trat zwischen 50 und 80° zunächst eine geringe Menge $C_5H_5Mn(CO)_3$ als gelbes Sublimat auf. Anschliessend destillierte bis 120° eine stechend riechende farblose Flüssigkeit über, die sich in wässrigen Alkalien leicht löste und kein Mn enthielt. Es dürfte sich um Valeriansäure gehandelt haben, die durch Carbonisierung von LiC_4H_9 leicht entstehen kann. Erst ab 120° im HV ging dann bis 150° eine zähe, gelbe Flüssigkeit über, die selbst im Eisschrank nach mehreren Tagen nicht zum Erstarren zu bringen war. Mn konnte in dieser Substanz, die im übrigen in sehr geringen Mengen anfiel, nicht nachgewiesen werden.

b) In der gleichen Apparatur, wie unter 7a) beschrieben, wurden wieder 1 g ($4,9 \text{ mmol}$) $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit 16,3 ml einer $0,92\text{m}$ (15 mmol) Li-butyl-lösung unter Eiskühlung und strengem Luftausschluss zur Reaktion gebracht, wobei in diesem Fall insgesamt 35 ml N_2 -gesättigter Diäthyläther als Lösungsmittel verwendet wurden. Die Lösung färbte sich auch hierbei schnell dunkelrotbraun. Nach 16stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit festen CO_2 -Stücken versetzt, anschliessend mit 10 ml N_2 -gesättigtem H_2O hydrolysiert und mit einigen Tropfen $2n \text{ } H_2SO_4$ angesäuert. Die klare Ätherschicht wurde abgetrennt, das Solvens im Vakuum entfernt und der braune Rückstand zur Extraktion der sauren Bestandteile mit N_2 -gesättigter $2n$ Kalilauge behandelt. Die entstehende rotbraune alkalische Lösung wurde dann mit HCl angesäuert, worauf sich ein leichtes dunkelrotes Öl abschied, das in Äther gut aufgenommen werden konnte. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb eine hochviskose Flüssigkeit zurück, die der HV-Destillation unterworfen wurde. Zwischen 100 und 120° ging dabei eine stechend riechende, gelbe Flüssigkeit über, die die gleichen Eigenschaften wie die im Versuch 7a) zwischen 120 und 150° aufgefangene Fraktion aufwies. Auch in dieser Substanz war kein Mn nachzuweisen; mittels einer Baeyer-Probe konnte lediglich der ungesättigte Charakter der Verbindung bewiesen werden.

c) Es wurden unter strengem N_2 -Schutz in der gleichen Anordnung wie vorher, $C_5H_5Mn(CO)_3$ und LiC_4H_9 im Molverhältnis 1 : 3 wieder in absolutem Äther zusammengegeben und 18 Std. bei Raumtemperatur unter Rühren aufeinander einwirken gelassen. Die resultierende Lösung wurde anschliessend nicht mit CO_2 carbonisiert, sondern direkt mit H_2O versetzt, wobei sich die absetzende Ätherschicht tiefrotbraun färbte. Nach dem Waschen mit H_2O und Trocknen mit $CaCl_2$ wurde das Lösungsmittel abgezogen und der rotbraune Rückstand im HV destilliert. Zunächst sublimierten dabei lediglich ca. 20 mg gelbes $C_5H_5Mn(CO)_3$ bei 60 bis 80° ab, während zwischen 100 und 120° anschliessend wiederum eine gelbe Flüssigkeit überging. Auch in dieser Fraktion, die nach Aussehen den unter 7a) und 7b) beschriebenen Substanzen gleich, konnte kein Mn nachgewiesen werden.

8. Versuche zur Mercurierung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit $Hg(CH_3COO)_2$

a) In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und Gas-einleitungsansatz wurde unter strengem Luftausschluss 1 g (4,9 mmol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ in 30 ml absolutem Äther gelöst und dazu eine Lösung von 1,72 g $Hg(CH_3COO)_2$ (5,40 mmol) in 30 ml Methanol gegeben. Unter gutem Rühren wurde die Lösung für 3 Stunden auf Siedetemperatur gehalten. Dabei schied sich im Laufe der Zeit ein kristalliner Niederschlag aus, der nach Beendigung der Reaktion abfiltriert werden konnte und sich nach mehrmaligem Waschen mit Äther als absolut Mn-frei erwies. Es dürfte sich hierbei um basisches Quecksilberacetat gehandelt haben. Zum Filtrat dieses Niederschlages wurden anschliessend 30 ml Methanol gegeben, in dem 450 mg (6 mmol) KCl gelöst waren. Damit sollten die löslichen Organo-mercuriacefate in die unlöslichen Chlormercuri-Derivate überführt werden. Nach dem Zusammengeben fiel sehr zögernd ein flockiger Niederschlag aus, der wiederum aus reinen Hg-Verbindungen bestand und kein Mn enthielt. Die ätherisch-methanolische Lösung wies nach dem Abfiltrieren dieser Fällung eine tiefgelbe Färbung auf (s. Versuch 8b).

b) In der gleichen Anordnung, wie oben beschrieben, wurden wiederum Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl und Quecksilberacetat im Molverhältnis 1 : 1,1 in Äther/Methanol-Gemisch unter 3stündigem Kochen am Rückfluss zur Reaktion gebracht. Dabei traten neben der Ausfällung der oben erwähnten Hg-Verbindung auch braune Flocken von MnO_2 auf, die auf der oxydativen Zerstörung des Mn-Komplexes durch das $Hg(CH_3COO)_2$ beruhen dürften. Nachdem diese Niederschläge abfiltriert waren, wurde wieder eine Fällung mit KCl versucht, die aber auch in diesem Fall kein positives Resultat zeigte. Aus dem gelben Filtrat, das auch schon unter 8a) beobachtet wurde, konnten insgesamt 85% des eingesetzten $C_5H_5Mn(CO)_3$ in Form seines gelben Sublimats zurückgewonnen werden.

9a) Darstellung von Cinnamoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl

In einem 50 ml Kolben, in dem man die Luft durch O_2 -freien Stickstoff verdrängt hat, löst man 1 g (4 mMol) Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl unter Rühren in 10 ml Methanol. Dann gibt man 475 mg (5 mMol) Benzaldehyd und 2 ccm einer 2n NaOH (4 mMol) zu und rührt 1 Std. bei Zimmertemperatur. Die nach einiger Zeit auftretende kristalline Fällung vervollständigt man durch Eiskühlung und filtriert die so entstehenden feinen Nadelchen ab. Die Ausbeute dieses Rohprodukts beträgt nach dem Trocknen 1,15 g, was einer Ausbeute von 86,5% d.Th., bez. auf das eingesetzte $CH_3CO-C_5H_4Mn(CO)_3$, entspricht. Die Verbindung kann gut aus Alkohol/ H_2O (2 : 1) umkristallisiert werden und fällt dann in feinen gelbgrünen Nadeln vom Fp. 99,5-100° an. Das so erhaltene Cinnamoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl ist im festen Zustand völlig licht- und luftbeständig und löst sich gut in organischen Solvenzien.

$C_{17}H_{11}O_4Mn$ (334,19)

ber.	Mn	16,43%	C	61,09%	H	3,31%
gef.	Mn	16,65%	C	61,07%	H	3,54%

9b) Kopolymerisation von Cinnamoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl mit Styrol

500 mg (1,5 mMol) Cinnamoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl löst man unter Rühren in einem 100 ml-Dreihalskolben, der mit Rückflusskühler und N_2 -Ansatz ausgestattet ist, in 10 ml Benzol. Nachdem die Apparatur gut mit N_2 gespült ist, gibt man 1,6 g (15 mMol) Styrol und ca. 20 mg Azodiisobuttersäurenitril zu und belässt die Lösung 24 Std. bei 60-70°, wobei sich die ursprünglich gelbe Farbe nach dunkelrotbraun verändert. Das auf diesem Wege entstehende Polymerisat wird anschliessend durch Zugabe von 40 ml Methanol ausgefällt, abfiltriert und auf Ton getrocknet. Bei einem Ansatz konnten 1,15 g eines leicht bräunlich gefärbten Pulvers erhalten werden, das nach mehrmaligem Umfällen aus Benzol/Methanol zwischen 115 und 130° zu einer hellbraunen Schmelze zusammenschmilzt. Der Mn-Gehalt beträgt 3,03%, das entspricht ca. 18% im Gesamtpolymerisat eingebautem Cinnamoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl.

10. Versuche zur Esterkondensation mit Acetyl-Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl

a) Unter sorgfältigem Luftausschluss und ständigem N_2 -Schutz wurden in einem 100 ml-Dreihalskolben, der mit Magnetrührer und N_2 -Ansatz ausgestattet

war, 1 g (4 mMol) Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, 216 mg (4 mMol) Na-methylat und 350 mg (4 mMol) Essigsäureäthylester in 25 ml wasserfreiem Äther gelöst und bei Raumtemperatur 4 Stunden kräftig gerührt. Nach kurzer Zeit trat eine tiefe Rotbraunfärbung der Lösung ein, die zunächst den Eintritt einer Reaktion erhoffen liess. Die Reaktionslösung wurde anschliessend zur Hydrolyse des Kondensationsmittels in 100 ml luftfreies ca. 60° heisses Wasser einlaufen lassen und mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert. Die sich bald absetzende organische Schicht war rotbraun gefärbt, ausserdem schieden sich während der Hydrolyse schon erhebliche Mengen MnO_2 aus. Der Äther wurde abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand, der aus einem braunen Öl bestand, wurde nun der HV-Destillation unterworfen. Dabei gingen zwischen 80 und 100° einige gelbe Tropfen über, die sich im Eisschrank zu einer kristallinen Masse verfestigten. Ausbeute 0,5 g. Die Substanz konnte gut aus n-Hexan umkristallisiert werden und fiel dann in hellgelben Nadeln an, deren Fp. von 39-41° auf das eingesetzte Acetyl-Derivat hinwies. Die Mischschmelzprobe mit einem authentischen $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ zeigte keine Depression und erwies somit eindeutig, dass das eingesetzte Ausgangsmaterial ohne Veränderung, lediglich in der Menge durch Zerstörung um 50% dezimiert, zurückgewonnen worden war.

b) In der gleichen Apparatur, wie unter 10a) beschrieben, wurden 4 mMol $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, und 4 mMol Essigester in diesem Fall mit 4 mMol Na-t.-butylat als Kondensationsmittel unter ähnlichen Reaktionsbedingungen zur Umsetzung gebracht. Auch hierbei traten nach der Hydrolyse erhebliche Mengen Braunstein auf, die eine noch stärkere Zerstörung des Mn-Aromaten-Komplexes anzeigten. Nach der gleichen Aufarbeitung konnte ausser ca. 200 mg Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl kein weiteres Produkt isoliert werden.

c) In 25 ml wasserfreiem Äther wurden in einem 100 ml-Dreihalskölbchen mit der üblichen Ausstattung unter N_2 -Schutz 1 g (4 mMol) $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$, 216 mg (4 mMol) NaOCH_3 und 470 mg (4 mMol, 0,52 ml) Kohlensäurediäthylester unter 6stündigem Rühren bei Raumtemperatur zur Umsetzung gebracht. Die sich bald tiefbraunrot färbende Reaktionslösung wurde schwach angesäuertem heissen Wasser hydrolysiert und die ätherische Schicht abgetrennt. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Abziehen des Solvens hinterblieb ein öliges dunkler Rückstand, der im HV destilliert werden konnte. Es gingen bei 80 bis 100° 450 mg des eingesetzten Acetyl-Derivates über, das mittels einer Mischschmelzprobe mit einem authentischen Material identifiziert wurde.

d) In einem Analogversuch sollte statt Na-methylat das stärker basische Na-t.-butylat als Kondensationsmittel dienen. Es wurden davon 4 mMol mit 4 mMol Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl und 4 mMol Kohlensäurediäthyl-

ester in Äther umgesetzt. Auch hierbei konnte nach der Aufarbeitung wie oben ausser etwas MnO_2 nur das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

e) Als Zusatzversuche zu 10a) und 10b) wurde auch Benzoesäuremethylester mit dem Acetyl-Derivat des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und NaOCH_3 bzw. $\text{NaOC}(\text{CH}_3)_3$ bei Raumtemperatur in Äther umgesetzt. Bei diesen Experimenten kamen die Partner ebenfalls in 4 mMol-Mengen im Molverhältnis 1 : 1 : 1 zur Reaktion. Auch in diesem Fall zeigte die Abwandlung der Esterkomponente keine Veränderung des Versuchsergebnisses. Das eingesetzte Ausgangsmaterial wurde in beiden Fällen in Form seines zu gelben Kristallen vom Fp. $39-40^\circ$ erstarrenden Destillates wiedergewonnen.

f) In einer Ammoniak-Apparatur wurden in eine kleine Kondensationsfalle ca. 15 ml vorher sorgfältig über Na getrocknetes NH_3 kondensiert und darin 1 g (4 mMol) Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, 150 mg (ca. 4 mMol) NaNH_2 und 350 mg (4 mMol) Essigsäureäthylester bei -65° gelöst. Schon nach kurzer Zeit schied sich ein brauner Niederschlag aus, während sich die Lösung unter Zersetzungserscheinungen braun färbte. Nach 1 Stunde wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgedampft und der Rückstand mehrmals mit Äther aufgeschlämmt und abfiltriert. Es lag die Vermutung nahe, dass es sich bei dem braunen ätherunlöslichen Produkt um das Na-Enolat des erwarteten β -Diketons des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ handelte. Die Versuche, dieses Produkt durch Hydrolyse und Ansäuern zu isolieren, scheiterten jedoch in allen Fällen. Es trat lediglich weitere Zersetzung zu Braunstein auf.

11. Darstellung des Difluoborsäure-enolesters des β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls

In einem Reagenzglas oder einem kleinen Erlenmeyerkolben löst man 3 g (1,2 mMol) Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl in 10 ml (98 mMol) Acetanhydrid und leitet unter guter Eiskühlung in mässigem Strom über konz. H_2SO_4 getrocknetes BF_3 -Gas durch die gelbe Lösung. Im Laufe des Einleitens färbt sich die Mischung tiefrot und wird hochviskos bis schliesslich kein BF_3 mehr absorbiert wird. Diese Reaktionsmischung giesst man auf Eiswasser, wobei eine tiefrote Substanz auskristallisiert, die abfiltriert und auf Ton getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 3,3 g (81% d.Th.). Zur weiteren Reinigung kann die Verbindung im Hochvakuum zwischen 160 und 180° sublimiert werden und fällt dann in grossen hellroten Kristallen vom Schmp. $171-173^\circ$ an. Der auf diesem Wege erhaltene Difluoborsäure-enolester des β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls ist völlig luft- und hydrolysestabil und löst sich gut in organischen Lösungsmitteln.

$C_{12}H_8O_5MnBF_2$ (335, 94)

ber.	C 42,90%	H 2,40%	O 23,81%	Mn 16,35%	B 3,22%	F 11,31%
gef.	C 43,12%	H 2,56%	O 23,75%	Mn 15,90%	B 3,50%	F 11,10%

12. Darstellung des β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls

Zur Spaltung des nach 11. erhaltenen Präparates löst man in einem 250 ml-Dreihalskolben mit N_2 -Ansatz, Rührer und Rückflusskühler 3 g (8,9 mMol) desselben in 50 ml abs. Methanol und gibt 930 mg (22 mMol) NaF zu. Diese Reaktionslösung wird 4 Std. am Rückfluss gekocht und anschliessend mit 2n HCl angesäuert. Das dabei ausfallende Öl nimmt man in Methylenchlorid auf und schüttelt die wässrig-alkoholische Lösung noch mehrmals mit dem gleichen Lösungsmittel aus. Nach dem Abziehen des CH_2Cl_2 hinterbleibt ein gelber kristalliner Rückstand, den man der HV-Sublimation unterwirft. Zwischen 80° und 100° sublimiert das β -Diketon in schönen Kristallen, die man zur weiteren Reinigung noch aus n-Hexan umkristallisieren kann. Die Substanz besteht dann aus licht- und luftbeständigen gelben Blättchen vom Fp. $68-69^\circ$. Ausbeute: 1.88 g (73% d.Th.).

$C_{12}H_9O_5Mn$ (288, 12)

ber.	Mn 19,06%	C 50,02%	H 3,14%
gef.	Mn 18,95%	C 50,10%	H 3,14%

13. Darstellung des [5-Methylpyrazolyl(3)]-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls

In einem 50 ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflusskühler und N_2 -Ansatz versehen ist, löst man 500 mg (1,7 mMol) des nach 12. dargestellten β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls in 30 ml Methanol und setzt 0,32 ml 92proz. Hydrazin (ca. 10 mMol) zu. Die Lösung färbt sich nach dem Hydrazin-Zusatz sofort hellgelb. Man vervollständigt den Umsatz durch 2stündiges Kochen am Rückfluss und zieht dann im Vakuum das Solvens ab. Der hinterbleibende gelbkristalline Rückstand wird anschliessend im HV sublimiert. Zwischen 120 und 130° gehen durchschnittlich 400 mg (83% d.Th.) des Pyrazol-Derivates in Form nadelförmiger Kristalle über. Die Substanz kann zur weiteren Reinigung aus n-Hexan unter Zugabe kleiner Mengen Methanol umkristallisiert werden und fällt dann in feinen hellgelben Nadelchen mit dem Fp. $108-108,5^\circ$ an, die an Licht und Luft unzersetzt haltbar sind. Die Verbindung löst sich gut in Alkoholen, schlechter dagegen in Kohlenwasserstoffen.

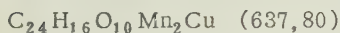
$C_{12}H_9O_3N_2Mn$ (284, 13)

ber.	Mn 19,33%	C 50,72%	H 3,19%	N 9,86%
gef.	Mn 19,18%	C 50,38%	H 3,89%	N 9,65%

14. Darstellung der Metallchelate des β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls

a) Cu-Chelat

In einem mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestatteten 100 ml-Dreihalskolben löst man 1 g (3,5 mMol) β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl bei 70-80° in 50 ml verd. NH₃ und tropft anschliessend unter Rühren eine Lösung von 600 mg (3 mMol) Kupferacetat in 10 ccn verd. NH₃ zu. Die blaue Farbe des Kupfertetramin-Komplexes wird von der gelben Lösung des β -Diketons sofort entfärbt, wobei gleichzeitig ein hellgrüner Niederschlag ausfällt. Nach beendigtem Zutropfen belässt man die Mischung noch 1/2 Std. bei 80°, filtriert das Cu-Chelat ab und trocknet auf einer Tonplatte. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt 994 mg (90% d.Th.). Die Substanz kann gut umkristallisiert werden, indem man sie in der Wärme in Benzol löst und mit Petroläther ausfällt. Das auf diese Weise erhältliche Cu-Chelat des β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls besteht aus feinen luftbeständigen, hellgrünen Kristallnadelchen, die sich bei 225° zu zersetzen beginnen.

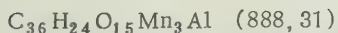


ber.	Mn	17,22%	C	45,19%	H	2,52%	Cu	9,94%
gef.	Mn	16,93%	C	45,43%	H	2,66%	Cu	10,30%

b) Al-Chelat

In einer Apparatur, wie oben beschrieben, löst man in der Hitze 500 mg (1,75 mMol) β -Ketobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl in 50 ml verd. NH₃ und gibt unter Rühren 380 mg (0,8 mMol) KAl(SO₄)₂ · 12 H₂O zu. Anschliessend belässt man die Reaktionslösung, aus der sich bald ein hellgelber Niederschlag abscheidet, noch 1 Std. bei 80°. Danach filtriert man ab, wäscht mehrfach mit verd. NaOH durch und trocknet das Rohprodukt des Al-Chelates auf Ton.

Ausbeute: 420 mg (82% d.Th.). Zur weiteren Reinigung kann die Substanz in gleicher Weise wie das Cu-Chelat aus Benzol/Petroläther umkristallisiert werden und fällt dann in hellgelben, luftstabilen Nadelchen vom Fp. 239-240° (Zers.) an.



ber.	Mn	18,55%	C	48,67%	H	2,72%	Al	3,03%
gef.	Mn	18,10%	C	49,05%	H	2,78%	Al	3,30%

15. Darstellung von $C_5H_5V(CO)_4$ als Ausgangsmaterial (66)

In einem 500 ml-Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, N_2 -Zuleitungsrohr und Rückflusskühler versehen ist, werden unter N_2 18 g (0,78 Mol) feinzerteiltes Na in 200 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran mit 78 g (1,18 Mol, 95 ml) frisch destilliertem Cyclopentadien umgesetzt. Während der ersten Reaktionsperiode kühlt man wegen der beträchtlichen Reaktionswärme mit Eis; anschliessend vervollständigt man den Umsatz durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen am Rückfluss.

Unter intensiver Eis-Kochsalz-Kühlung werden dann im N_2 -Gegenstrom 25 g (14 ml, 0,137 Mol) $VC1_4$, in 80 ml absolutem Benzol gelöst, in einer Portion zugeführt. Diese Reaktionslösung belässt man unter guter Absicherung gegen Luft 12 Stunden am Rückfluss sieden. Anschliessend zieht man von der tiefvioletten Lösung das Solvens im Vakuum bei 30-40° weitgehend ab. Der Rückstand ist dann noch ca. 12 Stunden auf einem siedenden Wasserbad im HV völlig zu trocknen. Erst dann lässt er sich ohne Schwierigkeiten im N_2 -Strom zerkleinern und unter Luftausschluss in ein grosses Sublimationsgefäss überführen. Bei 100-150°/HV sublimiert das Dicyclopentadienyl-vanadin in Form langer blauvioletter sehr luftempfindlicher Kristalle. Ausbeute im Durchschnitt 10,9 g (ca. 0,06 Mol) $V(C_5H_5)_2$, entsprechend 47% d.Th., bezogen auf $VC1_4$. Zur Weiterreaktion des $(C_5H_5)_2V$ zum $C_5H_5V(CO)_4$ bringt man 32,3 g (0,178 Mol) davon unter N_2 in den Glaseinsatz eines beheizbaren Hochdruckrotierautoklaven von ca. 220 ml Volumen und presst 70-80 at H_2 und dann CO bis zum Enddruck von 300-320 at auf. Unter Rotieren lässt man bei 140° 15 Stunden reagieren. Nach dem Abkühlen werden die überschüssigen Gase abgebrannt und die rotbraune Reaktionssubstanz unter N_2 in ein Sublimationsgefäss überführt. Bei 80-100° sublimiert das entstandene $C_5H_5V(CO)_4$ im HV ab. Wesentlich höhere Temperaturen sind wegen der Zersetzlichkeit der Substanz ab 120° zu vermeiden. Ausbeute im Durchschnitt 39,1 g $C_5H_5V(CO)_4$, entspr. 96% d.Th.

Für die unten geschilderten Weiterreaktionen war der so erreichte Reinheitsgrad durchaus ausreichend. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Methanol schmelzen die schönen rotorangen Kristalle unter N_2 bei 138° unter Zersetzung.

16. Darstellung von Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl

a) Mit Acetylchlorid

In einem 100 ml-Dreihalskolben, der mit einem Magnetrührer, Rückflusskühler mit Hg-Rückschlagventil und N_2 -Ansatz ausgestattet ist, löst man unter sorgfältigem N_2 -Schutz 2 g (8,7 mMol) Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl in 50 ml stickstoffgesättigtem Methylenchlorid. Zur Entfernung des Wassers wird das Lösungsmittel am günstigsten frisch über P_2O_5 destilliert. Dazu werden

2,33 g (17,5 mMol) feingepulvertes AlCl_3 und 1,03 g (13,1 mMol) Acetylchlorid gegeben und die Reaktionslösung für 4 Std. unter kräftigem Rühren auf Rückflusstemperatur gehalten. Bald nach dem Zusammengeben der Reaktionspartner tritt unter HCl -Entwicklung eine Rotfärbung der Lösung auf, die sich im Laufe des Fortschreitens der Reaktion immer weiter vertieft.

Anschliessend setzt man zur Hydrolyse 25 ml O_2 -freie 2n HCl zu und belässt ca. 10 Minuten unter Rühren bis sich zwei klare Schichten gebildet haben. Die tiefrote CH_2Cl_2 -Phase trennt man von der leicht violett gefärbten wässrigen Schicht ab und schüttelt diese anschliessend noch mehrmals mit Methylenchlorid aus. Die organischen Phasen vereinigt man in einem Schlenkrohr und zieht das Solvens im Vakuum ab. Es hinterbleibt ein hellroter, kristalliner Rückstand, den man der Sublimation im HV unterwirft. Bei $80\text{--}90^\circ$ sublimiert dabei das Acetyl-Derivat des Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbons in schönen roten Kristallen. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt 1,324 g (55,9% d.Th.).

Zur weiteren Reinigung kann die Substanz noch mehrmals resublimiert werden und fällt dann in roten monoklinen Prismen vom Fp. 98° an, die in fester Form völlig licht- und luftbeständig sind und sich gut in Benzol, Alkoholen, CCl_4 und anderen organischen Solvenzien lösen.

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_5\text{V}$ Mol. Gew. Ber. 270,1 Gef. 278

ber.	V	18,86	C	48,91	H	2,61
gef.	V	19,11	C	49,13	H	2,70

b) Mit Acetanhydrid

In einer Apparatur, wie unter 16a) beschrieben, gibt man zu 30 ml N_2 -gesättigtem Methylenchlorid 500 mg (2,2 mMol) Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbons, 877 mg (6,6 Mol) feingepulvertes AlCl_3 und 270 mg (2,6 mMol) Acetanhydrid unter sorgfältigem Stickstoff-Schutz und belässt die Reaktionsmischung 3 Std. bei Rückflusstemperatur. Dabei färbt sich die Lösung bald tiefrot. Anschliessend hydrolysiert man mit 20 ml 2n HCl und arbeitet wie vorher auf. Die Ausbeute beträgt 389 mg (65,4% d.Th.). Die Mischschmelzprobe mit dem nach 16a) gewonnenen Produkt erwies die Identität.

17. Darstellung von Propionyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbons

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und N_2 -Einleitungsansatz, löst man 500 mg (2,2 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, 585 mg (4,4 mMol) AlCl_3 und 305 mg (3,3 mMol) Propionylchlorid unter strengem Luftausschluss in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Anschliessend hält man die sich bald unter HCl -Entwicklung tiefrot färbende Reaktionslösung 4 Stunden auf Rückfluss-

temperatur. Die Hydrolyse wird am günstigsten unter ständiger Eiskühlung mit 2n HCl durchgeführt, bei deren Zugabe sich zwei klare Schichten ausbilden. Die farblose wässrige Phase wird von der organischen Schicht abgetrennt und anschließend noch mehrmals mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die vereinigten Methylenchlorid-Phasen vereinnigt man in einem Schlenkrohr und zieht das Solvens im Vakuum ab. Der Rückstand besteht aus einem roten Öl, das im Laufe einiger Zeit kristallisiert. Bei der nachfolgenden HV-Destillation geht zwischen 80 und 100° eine tiefrote Flüssigkeit über, die sich bald verfestigt. Zur weiteren Reinigung kann das so gewonnene $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_4$ aus sorgfältig mit N_2 gesättigtem Petroläther (Sdp. $40-80^\circ$) umkristallisiert werden, wobei dann rote Kristalle vom Fp. $51-53^\circ$ erhalten werden. Ausbeute 400 mg (64% d.Th.).

Die Substanz ist in fester Form ziemlich gut luftbeständig, die Lösungen in den üblichen organischen Lösungsmitteln zersetzen sich an der Luft allerdings schnell.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_5\text{V}$ (284,1)

Ber.	V	17,93	C	50,72	H	3,19
Gef.	V	18,22	C	50,72	H	3,25

18. Versuche zur Benzoylierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$

a) Unter strengem Luftausschluss wurden in einem kleinen Dreihalskölbchen mit Magnetrührer, Rückflusskühler und N_2 -Ansatz 500 mg (2,2 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, 350 mg (2,65 mMol) AlCl_3 und 462 mg (3,3 mMol, 0,38 ml) Benzoylchlorid in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid zusammengegeben. Die sich bald nach Braun verfärbende Lösung wurde zur Vervollständigung des Umsatzes 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei entwickelten sich beträchtliche Mengen HCl. Allerdings hatten sich nach Ablauf der Reaktionszeit auch braune Flocken abgeschieden, die auf eine teilweise Zersetzung des Vanadin-Komplexes hindeuteten. Die Reaktionsmischung wurde mit 2n HCl bei Eiskühlung zersetzt und die rote CH_2Cl_2 -Phase abgetrennt. Nach dem Trocknen mit CaCl_2 und dem Entfernen des Solvens im Vakuum wurde der schmierige, braune Rückstand im HV sublimiert. Dabei ging zwischen 60 und 100° neben braunen flüssigen Anteilen geringe Mengen eines orangeroten Sublimates über, das nach dem Herauskratzen in einem kleinen Sublimationsgefäß erneut, in diesem Fall in vertikaler Anordnung, sublimiert wurde. Dabei konnte schon bei $60-70^\circ/\text{HV}$ das Auftreten eines roten Beschlages beobachtet werden. Diese niedrige Sublimationstemperatur deutete schon ziemlich sicher an, dass es sich bei dem Produkt um das unsubstituierte Ausgangsmaterial handelte, da die Flüchtigkeit des erwarteten benzoylierten Produkts naturgemäss kleiner sein musste. In der Tat konnte mit Hilfe von 2,4-Dinitrophenylhydrazin keine Keton-Funktion in diesem Sublimat festgestellt werden. Der Fp. wurde zu $138-140^\circ$ ermittelt. Es wurden bei diesem Versuch also

lediglich geringe Mengen des Ausgangsmaterials $C_5H_5V(CO)_4$ wiedergewonnen. Es lag die Vermutung nahe, dass das erwartete Benzoyl-Derivat während der Sublimation, bei der allerdings nur Temperaturen bis 120° angewendet wurden, zerstört worden war.

b) In einem 2. Versuch wurden die gleichen Reaktionsbedingungen und der analoge Aufarbeitungsgang durchgeführt, lediglich die Molverhältnisse der Reaktionspartner wurden etwas variiert. So wurden in diesem Fall die Komponenten nicht im Verhältnis $C_5H_5V(CO)_4 : AlCl_3 : Benzoylchlorid = 1 : 1,2 : 1,5$ wie im vorigen Versuch 18a) beschrieben, sondern im Verhältnis $1 : 2 : 1,5$ zur Umsetzung gebracht. Auch unter diesen Bedingungen nahm die Reaktion keinen anderen Weg, bei der Sublimation konnten wiederum nur geringe Mengen der Ausgangssubstanz zurückerhalten werden.

c) In einer Anordnung, wie oben beschrieben, wurden in 40 ml N_2 -gesättigtem Methylenchlorid 500 mg (2,2 mMol) $C_5H_5V(CO)_4$, 585 mg (4,4 mMol) $AlCl_3$ und 462 mg (3,3 mMol, 0,38 ml) Benzoylchlorid zur Umsetzung gebracht. Die sich unter schwacher HCl-Entwicklung braunrot färbende Lösung wurde anschliessend 8 Stunden auf Rückflusstemperatur gehalten. Nach der üblichen Hydrolyse mit 2n HCl, Abtrennung der organischen Phase und Abziehen des Solvens hinterblieb ein halbfester rotoranger Rückstand, der sich am Licht bald braunrot verfärbte. Er wurde in möglichst wenig luftfreiem n-Hexan gelöst und über eine Al_2O_3 -Säule (akt. Stufe II) chromatographiert. Mit n-Hexan wanderte zunächst sehr schnell eine gelbe Zone, während hinterher eine langsamere dunkelorange Bande erschien. Die gelbe Zone wurde vollständig mit dem Kohlenwasserstoff eluiert und anschliessend durch Sublimation zwischen 50 und 60° und dem Fp. 138° als unumgesetztes $C_5H_5V(CO)_4$ identifiziert. Ausbeute 54 mg.

Die sehr langsam wandernde dunkelorange Zone wurde anschliessend mit Methanol von der Säule gewaschen und ein Teil in saurer Lösung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt. Mit diesem empfindlichen Ketonreagens konnte jedoch keine Fällung erzielt werden. Der andere Teil der Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, wobei eine halbfeste orange Masse zurückblieb, die schnell eine dunkelbraune Farbe annahm. Bei der anschliessenden HV-Sublimation konnte bei $100-120^\circ$ ein grünbraunes Öl erhalten werden, dessen geringe Menge jedoch eine genaue Identifizierung nicht mehr zuließ.

d) In 40 ml N_2 -gesättigtem Methylenchlorid wurden in einem 100 ml-Dreihalskolben 500 mg (2,2 mMol) $C_5H_5V(CO)_4$, 880 mg (6,6 mMol) und 700 mg (2,6 mMol) Benzoesäureanhydrid gelöst und durch 18stündiges Kochen am Rückfluss zur Reaktion gebracht. Anschliessend wurde mit 20 ml H_2O und einigen Tropfen halbkonzentrierter H_2SO_4 hydrolytisch zersetzt, wobei sich neben der Ausbildung einer rotbraunen CH_2Cl_2 -Phase grosse Mengen Benzoesäure abschieden.

Die organische Schicht wurde abgetrennt und nach dem Trocknen mit CaCl_2 das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand anschliessend der HV-Destillation unterworfen. Zwischen 80 und 100° sublimierten grössere Mengen Benzoesäure in Form farbloser Kristalle, erst ab $140^\circ/\text{HV}$ gingen äusserst geringe Mengen einer sehr empfindlichen orangefarbenen Flüssigkeit über, die jedoch nicht näher untersucht wurde, da für das gesuchte Benzoyl-Derivat im Vergleich zu den anderen untersuchten Verbindungen dieser Art ein Fp. von ca. 120-130 zu erwarten war.

e) Wegen der stärkeren elektrophilen Aktivität bei der Friedel-Crafts-Acylierung wurde das p-Nitrobenzoylchlorid mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ in Reaktion gebracht und dazu 500 mg (2,2 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, 585 mg (4,4 mMol) AlCl_3 und 611 mg (3,3 mMol) reines p-Nitrobenzoylchlorid in 40 ml CH_2Cl_2 unter Luftausschluss zusammen gegeben. Dabei trat schon in der Kälte unter offensichtlicher Zersetzung des V-Komplexes heftiges Aufschäumen und Schwarzfärbung der Lösung ein, die sich im Laufe des Siedens so weit verstärkte, dass von einer Weiterverarbeitung des Ansatzes abgesehen wurde.

19. Versuche zur Alkylierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$

a) In einem 100 ml-Dreihalskolben, der wie üblich ausgestattet war, wurden 500 mg (2,2 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, 585 mg (4,4 mMol) AlCl_3 und 360 mg (33 mMol, 0,25 ml) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ in 30 ml Methylenchlorid zusammengegeben. Bei der Zugabe des Äthylbromids nahm die Lösung bald eine tiefrote Farbe an, die sich im Laufe des nachfolgenden 6stündigen Siedens am Rückfluss weiter vertiefte. Es trat jedoch keine Halogenwasserstoffentwicklung ein. Anschliessend wurde unter Eiskühlung mit 10 ml 2n HCl hydrolysiert, wobei sich 2 Schichten ausbildeten. Die hellorange organische Phase wurde von der violetten wässrigen Schicht abgetrennt und das Solvens abgezogen. Der kristalline Rückstand wurde im HV sublimiert. Dabei ging zunächst bei $60-80^\circ$ sehr wenig $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ über, das durch eine Mischschmelzprobe mit authentischem Material identifiziert werden konnte. Bei weiterer Steigerung der Temperatur bis über $160^\circ/\text{HV}$ sammelte sich noch ein gelber Beschlag an, der nicht weiter untersucht werden konnte. Der Sublimationsrückstand bestand aus einer grüngelben Masse.

b) In einem Vorversuch wurden unter N_2 500 mg (2,2 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ und ca. 200 mg (ca. 0,75 mMol) reinstes AlBr_3 in 20 ml Äthylbromid zusammengegeben und 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Neben kräftiger HBr-Entwicklung trat dabei ein gelber Niederschlag auf. Die Reaktionsmischung wurde anschliessend mit 10 ml 2n HCl vorsichtig unter Eiskühlung hydrolysiert, wobei sich eine rotgefärbte $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ -Phase ausbildete, die abgetrennt werden konnte.

Nach dem Abziehen des Halogenids hinterblieb ein schön kristalliner Rückstand, der einer HV-Sublimation unterworfen wurde. Dabei sublimierten bei 60-80° rotorange Kristalle vom Fp. 138-140°. Es handelte sich auch in diesem Fall um reines $C_5H_5V(CO)_4$.

c) In den Glaseinsatz eines 50 ml-Rotierautoklaven wurden unter vorsichtigem N_2 -Schutz und Eis-NaCl-Kühlung 500 mg (2,2 mMol) $C_5H_5V(CO)_3$, 150 mg (1,1 mMol) $AlCl_3$ und ca. 8 ml CH_3Br gebracht und 2 Stunden im Autoklaven bei 50-60° Innentemperatur reagieren lassen. Nach dem Erkalten wurde der CH_3Br -Überdruck abgelassen und der Reaktionsrückstand mit Petroläther über eine G3-Fritte zum Abfiltrieren des $AlCl_3$ in ein Schlenkrohr gespült. Nach dem Abziehen des Kohlenwasserstoffs hinterblieb ein orangefarbener Rückstand, der sich nach der Sublimation durch den Fp. von 138° als unverändertes $C_5H_5V(CO)_4$ erwies.

20. Versuche zur Mercurierung von $C_5H_5V(CO)_4$

a) In einem 100 ml-Dreihalskolben mit der üblichen Ausstattung wurden 250 mg (1,1 mMol) $C_5H_5V(CO)_4$ und 780 mg (1,5 mMol) Quecksilber(II)-acetat in 30 ml Eisessig gelöst und unter Rühren 2 Stunden auf 40-60° gehalten. Bei allen Operationen wurde unter strengem Luftausschluss und ständigem N_2 -Schutz gearbeitet. Die anfänglich gelbe Lösung nahm im Laufe der Zeit eine dunkelbraune Färbung an, die wohl auf einer oxydativen Zerstörung des Vanadin-Komplexes beruhen dürfte. Ausserdem schied sich ein grauer Hg-haltiger Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde anschliessend über eine G4-Fritte unter N_2 in ein Schlenkrohr gespült und mit einer Lösung von 200 mg (2,7 mMol) KCl in 5 ml Eisessig versetzt, worauf sich im Laufe einiger Minuten ein dunkelbrauner schleimiger Niederschlag bildete, der sich nicht filtrieren liess. Es wurden daher zur besseren Ausfällung nach ca. 30 ml N_2 -gesättigtes Wasser zugesetzt und nach einigem Stehen in Eiswasser über eine G4-Fritte abfiltriert. Der Rückstand bestand nun im wesentlichen aus einem gelben Körper, der sich jedoch noch auf der Fritte braun färbte. Von einer Aufarbeitung wurde daher abgesehen.

b) In einem 2. Ansatz wurden wieder 250 mg (1,1 mMol) $C_5H_5V(CO)_4$ und 780 mg (1,5 mMol) $Hg(CH_3COO)_2$ in 50 ml Eisessig zum Umsatz gebracht. Die Reaktionsmischung wurde in diesem Fall 2 Tage bei Raumtemperatur unter Rühren stehen gelassen, sie nahm dabei im Laufe der Zeit eine hellbraune Farbe an. Anschliessend konnte ein, wie im Versuch 20a) gebildeter, grauweisser Niederschlag abfiltriert werden, in dem sich kein V nachweisen liess. Nach dem Versehen des Filtrats mit 1 g (13,5 mMol) KCl und dem gleichen Volumen Wasser fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus, der sich nur schwer über eine G4-Fritte filtrieren liess, unter N_2 jedoch auf der Fritte gut haltbar war.

Er wurde mit Wasser mehrfach ausgewaschen und zur weiteren Untersuchung in 2 Teile geteilt, wovon der erste einer HV-Sublimation unterworfen wurde. Dabei sublimierten zwischen 80 und 100°/HV neben einem weissen Beschlag einige Kristalle des eingesetzten $C_5H_5V(CO)_4$, das durch eine Mischschmelzprobe identifiziert werden konnte. Der andere Teil wurde aus Methanol/Wasser (2 : 1) umgefällt. Der sich dabei bildende Niederschlag besass eigenartigerweise eine grüne Färbung, er enthielt Vanadin und Quecksilber, Cl konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

21. $LiBH_4$ -Reduktion von $CH_3CO-C_5H_4V(CO)_4$

a) In 50 ml absolutem Äther, der vorher sorgfältig mit N_2 gesättigt worden war, wurden in einem 100 ml-Kolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und N_2 -Ansatz 500 mg (1,85 mMol) Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl gelöst und zu der hellroten Lösung 50 mg (ca. 2 mMol) festes $LiBH_4$ gegeben. Anschliessend wurde 3 Stunden am Rückfluss gekocht, wobei sich die Lösung nach Dunkelgelb verfärbte. Zur Hydrolyse wurden unter Eiskühlung vorsichtig 20 ml schwach angesäuertes N_2 -gesättigtes Wasser zugesetzt und die orangerote organische Schicht abgetrennt. Nach dem Trocknen und Abziehen des Solvens hinterblieb ein halbfester Rückstand, der versuchsweise im HV destilliert wurde. Zwischen 120 und 140° ging eine rote Flüssigkeit über, die sich jedoch selbst unter N_2 am Licht sehr rasch unter Zersetzung braun färbte. Wegen der offensichtlichen Empfindlichkeit des so erhaltenen Carbinols wurde daraufhin eine andere Arbeitsweise eingeschlagen (s. 21b).

b) In der gleichen Anordnung, wie oben aufgezeigt, wurden wieder 500 mg (1,85 mMol) $CH_3CO-C_5H_4V(CO)_4$ mit 50 mg (ca. 2 mMol) $LiBH_4$ in 50 ml Äther unter Kochen am Rückfluss zur Reaktion gebracht. Die dunkelgelbe Lösung wurde anschliessend mit 20 ml angesäuertem H_2O zersetzt und die organische Schicht von der Wasserphase getrennt. Nach dem Abziehen des Solvens hinterblieb eine halbfeste dunkelorange Masse, die in 10 ml Pyridin aufgenommen wurde. Diese Lösung wurde mit 10 ml Acetanhydrid und 5 ml Acetylchlorid versetzt und über Nacht stehen gelassen. In dieser Zeit hatten sich gelbe Salzkrusten abgeschieden, während die Lösung eine Rotfärbung angenommen hatte. Nach der Zugabe von 150 ml N_2 -gesättigtem Wasser schied sich ein rotes Öl aus, das in CH_2Cl_2 aufgenommen und von der wässrigen Phase abgetrennt werden konnte. Der nach dem Abziehen des Solvens hinterbleibende ölige Rückstand wurde dann im HV destilliert. Zwischen 100 und 120° bildete sich dabei ein rötliches Destillat, das teilweise zu Kristallen erstarrte. Ausbeute 420 mg (72% d. Th.). Durch mehrmaliges Destillieren im HV konnte der Essigsäure-ester des [1-Oxy-äthyl]-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls schliesslich in

Form ziemlich lichtempfindlicher strahliger Kristalle vom Fp. 62-64° erhalten werden.

$C_{13}H_{11}O_6V$ (314, 2)

ber.	V	16,21	C	49,69	H	3,53
gef.	V	16,58	C	49,82	H	3,58

22. Darstellung von Cinnamoyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl

In einem 50 ml-Kolben mit Magnetrührer und N_2 -Zuleitung wurden unter sorgfältigem Luftausschluss und N_2 -Schutz 500 mg (1,85 mMol) Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl in 15 ml Methanol gelöst und dazu 212 mg (2 mMol) Benzaldehyd und 1 ml 2n NaOH (2 mMol) gegeben. Unter Rühren und intensiver Eiskühlung wurde diese Reaktionsmischung 18 Stunden laufen gelassen. Dabei schied sich im Laufe der Zeit ein tiefroter schön kristalliner Niederschlag aus, der über eine Fritte unter N_2 -Schutz abfiltriert und nach mehrmaligem Waschen mit H_2O aus Äthanol/Wasser (2 : 1) umkristallisiert wurde. Nach dreimaligem Umkristallisieren fiel das Cinnamoyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl in Form goldgelber Blättchen an. Die Substanz löst sich in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln recht gut und ist in fester Form leidlich licht- und luftbeständig. Ausbeute 255 mg (38,5% d.Th.). Fp. 145° u. Zers.

$C_{18}H_{11}O_5V$ (358, 2)

ber.	V	14,22	C	60,34	H	3,09
gef.	V	13,80	C	59,37	H	3,31

23. Versuche zur Ringacetylierung von $C_5H_5VOCl_2$

a) In einem 100 ml-Dreihalskölbchen, der mit Magnetrührer, Rückflusskühler mit Hg-Rückschlagventil und N_2 -Zuleitungsansatz versehen war, wurden 500 mg (2,46 mMol) $C_5H_5VOCl_2$ (35) unter sorgfältigem N_2 -Schutz mit 656 mg (4,92 mMol) $AlCl_3$ und 288 mg (3,66 mMol) Acetylchlorid in 30 ml luftfreiem absolutem Methylenchlorid zusammengegeben und unter gutem Rühren 5 Stunden am Rückfluss gekocht. Die anfänglich tieftintenblaue Lösung färbt sich zusehends grün, gleichzeitig entstehen erhebliche Mengen HCl. Anschliessend wurde die Lösung im Stickstoffgegenstrom in ein Schlenkrohr überführt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Eine vorherige Zersetzung der Friedel-Crafts-Lösung mit Wasser konnte wegen der Instabilität des Vanadin-Komplexes gegenüber hydrolytischen Angriffen nicht durchgeführt werden. Der zähflüssige Rückstand, der sich an der Luft sofort schwarz färbte, wurde anschliessend im HV

versuchsweise einer Destillation unterworfen. Dabei entstand bei 150°/HV ein blauer Beschlag, der nach Aussehen und Verhalten aus dem eingesetzten $C_5H_5VOCl_2$ bestand. Wegen der ausserordentlich geringen Menge war jedoch eine sorgfältige Identifizierung nicht durchführbar.

b) 250 mg (1,2 mMol) $C_5H_5VOCl_2$ wurden unter N_2 -Schutz in der gleichen Anordnung, wie oben beschrieben, in 30 ml Methylenchlorid mit 328 mg (2,46 mMol) $AlCl_3$ und 144 mg (1,83 mMol) Acetylchlorid zusammengegeben und 4 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Unter kräftiger HCl -Entwicklung färbte sich die Reaktionslösung tiefgrün. Zur schonenden Zersetzung des erwarteten $AlCl_3$ -Komplexes des $CH_3CO-C_5H_4VOCl_2$ wurden langsam unter Eiskühlung 30 ml N_2 -gesättigtes Äthanol zugetropft, wobei eine einheitliche grünbraune Lösungsfarbe auftrat. Darauf wurde die Substanz im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und einem Destillationsversuch unterworfen. Selbst bei Steigerung der Temperatur auf 200° konnte im HV kein Destillat oder Sublimat erhalten werden.

c) In diesem Versuch wurden die Komponenten wieder im Molverhältnis $C_5H_5VOCl_2 : AlCl_3 : CH_3COCl = 1 : 2 : 1,5$ zusammengegeben. Als Lösungsmittel wurde allerdings in Abänderung der vorherigen Versuche 30 ml absolutes CS_2 verwendet. In diesem Fall trat im Laufe des Siedens unter HCl -Entwicklung ein tiefgrüner Niederschlag auf, während sich die überstehende Lösung tiefrot färbte. Sowohl der Niederschlag als auch die rote Lösung verfärbten sich unter Lufteinfluss sofort nach Schwarz. Es wurde versucht, diese offensichtlich verschiedenen Reaktionsanteile durch Filtration voneinander zu trennen. Selbst unter strengem Luftausschluss zersetzten sich die Substanzen so schnell, dass von einer weiteren Aufarbeitung abgesehen werden musste.

d) In einer Apparatur, wie unter 4c) beschrieben, wurden zu 250 mg (1,2 mMol) $C_5H_5VOCl_2$ 15 ml SO_2 bei -70° kondensiert und in die tiefblaue Lösung 328 mg (2,4 mMol) $AlCl_3$ gegeben. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen der Lösung bei -65° konnte keine Farbänderung beobachtet werden. Erst als das Kondensationsgefäss in ein Methanol- CO_2 -Bad mit der Temperatur von -20° gestellt wurde, ging die Farbe der Lösung zunächst in Violett und nach einiger Zeit in ein tiefes Grün über. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion 16 Stunden belassen und anschliessend das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgedampft. Aus dem grünbraunen Rückstand konnten bei 120-140° im HV einige sehr luftempfindliche blaue Tropfen destilliert werden, wegen der äusserst geringen Menge musste jedoch zunächst auf eine Weiterverarbeitung verzichtet werden.

24. Darstellung von Cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl (89)
als Ausgangsmaterial

In eine Carbonylbirne oder dgl. bringt man unter O_2 -freiem Stickstoff 1 g (2,5 mMol) $[(C_5H_5)Cr(CO)_2]_2$ und 50 ccm Benzol. In die entstandene blau-grüne Lösung leitet man bei Raumtemperatur durch ein von oben eingehängtes Glasrohr trockenes NO-Gas ein. Durch Umschütteln und Zerdrücken mit einem Spatel sorgt man dafür, dass der anfänglich vorhandene Bodenkörper von schwer-löslichem Ausgangsprodukt während der Reaktion in Lösung geht. Um das Eindringen von Luft und NO_2 -Bildung im Reaktionsgefäß zu vermeiden, arbeitet man ständig im Stickstoffgegenstrom. Im Laufe der Umsetzung färbt sich die Reaktionslösung nach rein orange um. Anschliessend dampft man das Lösungsmittel im Vakuum ab und sublimiert den Rückstand bei $60-80^\circ$ im Hochvakuum. Dabei bilden sich 0,8 g (80% d.Th.) eines ziemlich luftbeständigen Produktes, das bei $67-68^\circ$ schmilzt.

25. Darstellung von Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl

In einem 100 ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflusskühler mit Hg-Ventil und N_2 -Ansatz ausgestattet ist, löst man 1 g (4,9 mMol) Cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl in 50 ccm wasserfreiem Methylenchlorid, nachdem man zuvor in der Apparatur die Luft durch O_2 -freien Stickstoff verdrängt hat. Dazu gibt man 1,3 g (9,8 mMol) $AlCl_3$ und 464 mg (5,9 mMol; 0,42 ml) Acetylchlorid. Die sich unter kräftiger HCl-Entwicklung sehr bald tiefrot färbende Reaktionsmischung belässt man unter Rühren 4 Std. auf Rückflusstemperatur. Anschliessend gibt man zur Hydrolyse bei Eiskühlung 20 ml N_2 -gesättigtes H_2O und einige Tropfen konz. HCl zu. Dabei bilden sich zwei klare Schichten aus. Die organische Schicht, die dunkelgelb gefärbt ist, wird von der leichteren hellbläulichen Wasserphase abgetrennt und unter N_2 in ein 400 ml-Schlenkrohr überführt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das man der HV-Destillation unterwirft. Zwischen 80 und 110° geht Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl als tiefrote Flüssigkeit über. Ausbeute 905 mg (75% d.Th.). Der Komplex ist in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Bei starker Unterkühlung lässt sich die Substanz zu einer nadelig kristallinen Masse vom Fp. $27-28^\circ$ verfestigen.

$C_9H_7O_4NCr$ (245,1) Molgew. kryoskop. in Benzol 230

ber.	Cr	21,21	C	44,09	H	2,87	N	5,71
gef.	Cr	20,89	C	44,08	H	2,88	N	5,71

Das entsprechende 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde aus den Komponenten in äthanolischer Lösung dargestellt und fiel nach dem Umkristallisieren aus

Äthanol/Essigester (2 : 1) in Form tiefroter Kristalle vom Zers.Punkt 200° an.

$C_{15}H_{11}O_7N_5Cr$ (425,3)

ber.	C	42,35	H	2,67	N	16,47
gef.	C	41,89	H	2,88	N	15,87

26. Darstellung von $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ (67) als Ausgangsmaterial

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, N_2 -Einleitungsansatz und Rückflusskühler mit Hg-Rückschlagventil wurden 20 g (0,075 Mol) $Mo(CO)_6$ in 150 ml wasserfreiem N-Dimethylformamid suspendiert und, nachdem durch mehrfaches Evakuieren und Einlassen von O_2 -freiem Stickstoff die Luft in der Apparatur verdrängt war, unter kräftigem Rühren im N_2 -Gegenstrom 8,8 g (0,1 Mol) NaC_5H_5 zugegeben. Die sich bald rotbraun färbende Lösung wurde anschliessend langsam auf 130° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur belassen, bis die anfänglich starke CO-Entwicklung zum Stillstand gekommen war (ca. 4 Stunden). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Brücke bei 100° i.V. wurde der ölige braune Rückstand in 150 ml N_2 -gesättigtem H_2O aufgenommen.

In diese rotbraune Lösung wurde mehrere Stunden ein kräftiger NO-Strom eingeleitet, wobei sich ein tiefrotbrauner Niederschlag abschied. Das NO-Gas wurde aus 2n H_2SO_4 und $NaNO_2$ -Stangen im Kipp'schen Apparat dargestellt und durch 2 Waschflaschen mit 4n KOH vom NO_2 befreit. Der Niederschlag wurde über eine G3-Fritte unter N_2 abfiltriert, mehrfach mit H_2O gewaschen und anschliessend im HV sublimiert. Dabei gingen zwischen 80 und 100° neben einigen farblosen Kristallen von $Mo(CO)_6$ 4,2 g orangerotes Cyclopentadienyl-molybdän-nitrosyldicarbonyl über, das entspricht einer Ausbeute von 22,5% d.Th. Die Substanz schmilzt bei 83,5-84,5°, löst sich in allen organischen Lösungsmitteln gut und ist in festem Zustand lediglich luftbeständig.

27. Versuche zur Ringacetylierung von $C_5H_5Mo(CO)_2NO$

a) Unter sorgfältigem Luftausschluss wurden in einem 100 ml-Kolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und N_2 -Ansatz 500 mg (2 mMol) $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ 532 mg (4 mMol) $AlCl_3$ und 235 mg (3 mMol) Acetylchlorid in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid zusammengegeben. Es setzte schon in der Kälte sofort unter heftigem Aufschäumen und Braunfärbung eine Zersetzung des Mo-Komplexes ein, die sich bei versuchsweisem Sieden am Rückfluss soweit steigerte, dass von einer Weiterverarbeitung des Ansatzes abgesehen werden musste.

b) In einem Übersichtsversuch wurde eine Spatelspitze $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ in Methylenchlorid gelöst und zu dieser schön orangefarbenen Lösung eine Spatel-

spitze AlCl_3 gegeben. Auch hier setzte eine stürmische Zersetzung unter Abscheiden eines schwarzen Niederschlages ein.

28. Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$ als Ausgangsmaterial (67)

In der gleichen Weise, wie unter 26. beschrieben, wurden 20 g (0,057 Mol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 6,2 g (0,07 Mol) NaC_5H_5 in 150 ml N-Dimethylformamid zusammengegeben und 5 Stunden auf 130° gehalten. Nach dem Abdestillieren des Solvens hinterblieb ein rotbraunes Öl, das in H_2O aufgenommen und durch mehrstündiges Einleiten von NO-Gas in das schwerlösliche $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$ überführt wurde. Dieses konnte abfiltriert, gewaschen und anschliessend einer Reinigung durch HV-Sublimation unterworfen werden. Zwischen 100 und 120° bildeten sich neben etwas unumgesetztem $\text{W}(\text{CO})_6$ 4,3 g (23% d.Th.) orangerotes Cyclopentadienyl-Wolfram-dicarbonyl-nitrosyl vom Fp. $103-105^\circ$, das sich in organischen Lösungsmitteln vorzüglich löst und an der Luft einige Zeit haltbar ist.

29. Versuche zur Ringacetylierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$

a) In einem kleinen Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und N_2 -Ansatz wurden unter strengem N_2 -Schutz 500 mg (1,5 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$ 400 mg (3 mMol) AlCl_3 und 176 mg (2,25 mMol) Acetylchlorid in 40 ml N_2 -gesättigtem Methylenchlorid gelöst. Sofort nach der Zugabe des AlCl_3 zur orangefarbenen $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$ -Lösung trat bereits vor dem Zusatz von CH_3COCl in der Kälte schnelle Zersetzung ein. Unter Aufschäumen nahm die Reaktionsmischung eine braune Farbe an, die sich bei 2stündigem Kochen unter Rückfluss stetig vertiefte. Eine HCl-Entwicklung war jedoch nicht zu beobachten.

Die Reaktionslösung wurde schliesslich mit 20 ml N_2 -gesättigtem, schwach angesäuertem H_2O hydrolysiert, wobei sich neben einer fast völlig farblosen organischen Phase, eine grünbraune wässrige Schicht und ein brauner Niederschlag absetzten. Wegen dieser offensichtlichen Zerstörung des Wolfram-Komplexes zu rein anorganischen Bestandteilen war ein weiteres Aufarbeiten in diesem Fall zwecklos.

b) In der gleichen Apparatur, wie oben beschrieben, wurden 500 mg (1,5 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$, 600 mg (4,5 mMol) AlCl_3 und 230 mg (2,25 mMol) Acetanhydrid in 40 ml Methylenchlorid unter völligem Luftausschluss zum Umsatz gebracht. Auch in diesem Fall trat sehr schnell Braunfärbung und Zersetzung ein, so dass von einer Aufarbeitung abgesehen werden musste.

c) Unter völligem Luftausschluss wurde eine Mischung von 3,67 g (36 mMol, 4 ml) Acetanhydrid und 500 mg (1,5 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$ in einem kleinen

Kölbchen in einem Eisbad auf 2° abgekühlt und dann mit 570 mg (5 mMol, 0,45 ml) BF_3 -Dimethylätherat versetzt. Es trat auch hier sofort nach Zugabe des Borfluorids in der Kälte stürmische Zersetzung unter heftigem Aufschäumen und Schwarzfärbung der Lösung ein.

c) In einem N_2 -gefüllten Schlenkrohr wurde eine Lösung von 250 mg (0,7 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$ in 2 ml Acetanhydrid (ca. 1,8 mMol) durch ein Methanol- CO_2 -Bad auf -60° abgekühlt und 285 mg (2,5 mMol) BF_3 -Dimethylätherat zugesetzt. Bei dieser Temperatur blieb die Lösungsfarbe rein orange, es fand keinerlei sichtbare Reaktion statt. Über Nacht ging die Temperatur langsam auf -15° , wobei schon ziemlich schnelle Zersetzung unter Tiefbraunfärbung der Lösung einsetzte. Der Ansatz konnte daher nicht weiter aufgearbeitet werden.

d) In einer gleichen Reaktionsapparatur, wie unter Versuch 4c) beschrieben, wurden bei -70° zu 500 mg (1,5 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$ 15 ml SO_2 kondensiert, worauf sich die Substanz schön orangerot auflöste. Nach der Zugabe von 400 mg (3 mMol) AlCl_3 und 325 mg (4,4 mMol) Acetylchlorid wurde die Reaktionsmischung 15 Stunden sich selbst überlassen, während die Temperatur langsam auf -45° anstieg. Anschliessend wurde das Gefäss noch in ein Bad von -25° 4 Stunden lang gestellt, wobei sich das AlCl_3 vollständig löste, die Farbe jedoch langsam von Tieforange nach Braunrot umschlug. Zur Solvolyse wurde die Lösung bei -30° tropfenweise mit 15 ml N_2 -gesättigtem Methanol versetzt und das SO_2 anschliessend vorsichtig abgedampft. Nach dem Zusatz von wenigen ml luftfreien Wassers zur grünen methanolischen Lösung trat vollständige Zersetzung unter Abscheidung brauner Niederschläge ein. Selbst durch Extraktion mit Methylenchlorid konnten keinerlei organische Anteile mehr isoliert werden.

30. Versuche zur Acetylierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$

a) In einem 100 ml-Dreihalskolben mit der üblichen Ausstattung wurden unter Luftausschluss 250 mg (0,72 mMol) gelbes $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (67) in 30 ml luftfreiem CS_2 gelöst und 117 mg (0,86 mMol) AlCl_3 und 63 mg (0,79 mMol) Acetylchlorid zugegeben. Schon nach 1stündigem Rühren bei Raumtemperatur nahm die Lösung eine rote Farbe an, die sich bei anschliessendem Sieden am Rückfluss noch vertiefte. Während des Kochens wurden erhebliche Mengen HCl gebildet.

Zur Hydrolyse wurde die Reaktionsmischung im weiteren tropfenweise bei Eiskühlung mit 20 ml 20proz. HCl versetzt, worauf sich eine dunkelrotbraune CS_2 -Schicht von der hellbraunen Wasserphase abschied. Die organische Schicht wurde abgetrennt, mit CaCl_2 getrocknet und in einem Schlenkrohr das Solvens abgezogen. Der hinterbliebene Rückstand, der im wesentlichen aus einer dunkelbraunen

festen Masse bestand, wurde im HV versuchsweise sublimiert. Dabei gingen zunächst bei 60-70°/HV geringe Mengen eines gelben leichtflüchtigen Produktes über, das durch den Fp. von 140° (ab 120° Schwarzfärbung) als reines eingesetztes $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ identifiziert werden konnte. Zwischen 100 und 110° bildeten sich dann hellrote Kristalle, die zur weiteren Reinigung im HV resublimiert werden konnten. In diesem Produkt konnten Wolfram und Cl qualitativ nachgewiesen werden, der Fp. war allerdings nicht eindeutig festlegbar; bei 50° trat Sintern ein, während zwischen 130 und 150° langsame Zersetzung unter Schwarzfärbung beobachtet werden konnte.

Das IR-Spektrum des so erhaltenen Produktes, aufgenommen in KBr-Presslingen, brachte schliesslich eine Klärung über seine Zusammensetzung. Eine eingetretene Acetylierung konnte an Hand des Fehlens der typischen CO-Frequenzen der Keto-Gruppe zwischen 5,8 und 6,1 μ und 7,5-9,3 μ eindeutig ausgeschlossen werden. Vielmehr erwies sich das Spektrum völlig identisch mit dem des kürzlich dargestellten $C_5H_5W(CO)_3Cl$ (43).

b) In einem 100 ml-Dreihalskölbchen, das mit Magnetrührer, Rückflusskühler mit Hg-Rückschlagventil und N_2 -Einleitansatz ausgerüstet war, wurden in 20 ml wasserfreiem CS_2 250 mg (0,72 mMol) $C_5H_5W(CO)_3CH_3$, 81 mg (0,79 mMol) Acetanhydrid und 98 mg (0,86 mMol) BF_3 -Dimethylätherat unter N_2 -Schutzatmosphäre zusammengegeben. Unter Rühren bildete sich schon nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur ein schweres rotes Öl, während die gelbe Farbe der Schwefelkohlenstofflösung langsam verschwand. Anschließend wurde noch 1 Stunde unter Rückfluß gekocht und schließlich die Lösung mit 50 ml N_2 -gesättigtem Wasser versetzt. Die trübe hellrote CS_2 -Phase konnte von der schwach roten Wasserschicht abgetrennt und in ein Schlenkrohr überführt werden. Nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum hinterblieb ein fester hellroter Rückstand, der versuchsweise einer HV-Sublimation unterworfen wurde. Dabei gingen zwischen 100 und 120° sehr wenige rotschwarze Kristalle über, während sich ein grosser Teil des Materials bei diesen Temperaturen zersetzte. Das so erhaltene Produkt wies im IR-Spektrum keine Absorption im CO-Bereich der Keto-Gruppe auf, es traten hingegen im wesentlichen die gleichen Banden wie beim schon vorher erwähnten $C_5H_5W(CO)_3Cl$ auf, ausserdem liessen sich qualitativ Bor und Fluor nachweisen. Eine Ringacetylierung hatte jedoch mit Sicherheit nicht stattgefunden, wie aus den IR-Befunden eindeutig zu schliessen ist.

31. Versuche zur Mercurierung von $C_6H_6Cr(CO)_3$ mit $Hg(CH_3COO)_2$

a) Unter strengem Luftausschluss wurden in einem kleinen Dreihalskolben mit der üblichen Ausstattung 250 mg (1,16 mMol) $C_6H_6Cr(CO)_3$ (68) und 384 mg (1,2 mMol) Hg-acetat in 30 ml N_2 -gesättigtem Eisessig gelöst. Schon nach kur-

zer Zeit trat bei schwachem Sieden unter Rückfluss eine Verfärbung der anfänglich reingelben Lösung in Grün auf, die ein längeres Erwärmen auf über 100° nicht angezeigt erscheinen liess. Es wurde daher nach 30 min. Erhitzen in einem Eisbad abgekühlt, wobei ein silbrig-glänzender Niederschlag ausfiel, der anschliessend über eine G4-Fritte abfiltriert werden konnte. Nach mehrmaligem Durchwaschen mit Benzol war in diesem Rückstand kein Cr mehr nachzuweisen, es konnte sich daher nur um eine Hg-Verbindung handeln, von deren Identifizierung naturgemäss abgesehen wurde.

Das tiefgrüne klare Filtrat, in dem grössere Mengen freies Cr(III)-Ion nachweisbar waren, wurde mit 89,5 mg (1,2 mMol) KCl, gelöst in 2 ml Eisessig und 1 ml H_2O , versetzt und einige Stunden bei Eiskühlung stehen gelassen. Es bildete sich dabei lediglich eine grüngelbe Trübung aus, die sich jedoch durch Filtration nicht isolieren liess. Es wurde daher zur besseren Ausfällung mit 50 ml N_2 -gesättigtem Wasser versetzt, worauf sich sehr bald ein gelber Niederschlag ausschied, der abfiltriert und mit H_2O gewaschen werden konnte. Ausbeute: 290 mg. In dem Produkt waren Cr, Hg und Cl qualitativ nachzuweisen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (2 : 1) fiel eine hellgrüngelbe Substanz von sehr undefiniertem Schmelzpunkt an. Zwischen 140 und 160° trat unter teilweisem Schmelzen Braunfärbung ein, bis 270° war die gesamte Substanz noch nicht völlig geschmolzen. Das IR-Spektrum wies in allen Banden vollkommene Identität mit einem authentischen $C_6H_6Cr(CO)_3$ -Spektrum auf, bei einem Sublimationsversuch konnte bei $80-100^{\circ}$ im HV reines Benzol-chromtricarbonyl aus dem Material heraussublimiert werden. Der Rückstand bestand aus einer weissen Hg-haltigen Substanz.

b) In der gleichen Weise, wie unter 31a) beschrieben, wurden 250 mg (1,16 mMol) $C_6H_6Cr(CO)_3$ und 384 mg (1,2 mMol) $Hg(CH_3COO)_2$ in 50 ml N_2 -gesättigtem Eisessig gelöst und unter Rühren 17 Stunden lang auf 60° gehalten. Dabei färbte sich die Lösung neben der Abscheidung eines grauen Niederschlages tiefgrün. Dieser wurde über eine G4-Fritte abfiltriert und mit Benzol und Wasser gewaschen. Mit Hilfe einer Oxydationsschmelze konnte nachgewiesen werden, dass die Substanz kein Chrom enthält. Daher wurde nur das grüne, klare Filtrat in der Weise weiter untersucht, als mit einer Lösung von 200 mg (2,68 mMol) KCl in 5 ml H_2O versetzt wurde. Selbst nach mehrstündigem Stehen unter Eiskühlung und nach Verdünnen mit H_2O konnte kein Niederschlag beobachtet werden. Daraus musste geschlossen werden, dass die gesamte Menge des Komplexes durch die oxydative Wirkung des Hg(II) in freies Cr(III)-Ion übergegangen war.

32. Versuche zur Phenylierung von $C_6H_5Cr(CO)_3$ durch Diazoniumsalzzerfall

a) Zum Umsatz von Benzolchrom-tricarbonyl mit p-Nitrophenyl-diazonium-chlorid wurden zunächst in einem 100 ml-Dreihalskolben 1,38 g (10 mMol) p-Nitroanilin in 2 ml konzentrierter HCl und 2 ml Wasser gelöst und bei 4° bei Eiskühlung 800 mg (11,5 mMol) Natriumnitrit, gelöst in 2 ml H_2O , auf einmal zugegeben und 45 Minuten bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten. Anschliessend wurde zur Zerstörung des überschüssigen Nitrits solange mit Harnstoff versetzt, bis die Lösung KJ-Stärke-Papier nicht mehr bläute. Nun wurde die Diazoniumsalzlösung in ein anderes 100 ml-Kölbchen, das mit N_2 -Ansatz und Magnetührer ausgerüstet war, filtriert und mit 30 ml Äther überschichtet. Durch mehrmaliges Evakuieren wurde dann die Luft in der Apparatur und der Lösung durch O_2 -freien Stickstoff verdrängt. Anschliessend wurden 250 mg (1,16 mMol) $C_6H_5Cr(CO)_3$ zugesetzt. Bei Raumtemperatur wurde diese Reaktionsmischung 15 Stunden unter kräftigem Rühren gehalten, wobei sich die organische Phase rotbraun färbte, während die Wasserschicht eine grüne Farbe annahm. Der Äther wurde abgetrennt, mehrfach mit H_2O gewaschen und nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ das Solvens abgezogen. Der hinterbleibende Rückstand, der aus einer schmierigen Masse bestand, wurde versuchsweise einer HV-Sublimation in einem waagerechten Schlenkrohr mit elektrischer Beheizung unterworfen. Dabei ging zwischen 60 und 70° eine wasserklare Flüssigkeit über, die bei Trockeneiskühlung erstarrte. Da in dem Material kein Cr nachzuweisen war, wurde auf eine Weiteruntersuchung verzichtet. Zwischen 80 und 140° bildete sich schliesslich ein gelbes Sublimat und eine gelbe, bald erstarrende Flüssigkeit; bei weiterer Steigerung der Temperatur bis auf 240° konnte keine weitere Fraktion mehr gewonnen werden. Die gelbe Substanz wurde auf Ton abgepresst, dabei fiel der starke Geruch nach Bittermandelöl auf. Die Trockensubstanz wurde nun erneut zur weiteren Reinigung sublimiert. Dabei ging zwischen 80 und 90° eine gelbe kristalline Substanz über, deren Fp. zu 160-161° ermittelt wurde. Es handelte sich also um ziemlich reines Ausgangsprodukt. Eine weitere Fraktion konnte bei Steigerung der Sublimationstemperatur jedoch nicht erhalten werden.

b) In dem nächsten Ansatz wurden 250 mg (1,16 mMol) $C_6H_5Cr(CO)_3$, gelöst in 30 ml Äther, mit einer Diazoniumsalz-Lösung, die vorher durch Diazotierung von 1,38 g (10 mMol) p-Nitroanilin mit 800 mg $NaNO_2$ (11,5 mMol) in salzsaurer Lösung hergestellt wurde, zum Umsatz gebracht. Dabei wurde beobachtet, dass sofort nach Zugabe des $C_6H_5Cr(CO)_3$ zur Diazoniumlösung eine verstärkte N_2 -Entwicklung auftrat und sich nach 3stündigem guten Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur die Ätherschicht tiefrot gefärbt hatte. Daher wurde schon nach dieser Zeit abgebrochen, die Ätherschicht abgetrennt, mit H_2O gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbrote,

feste Rückstand wurde nun im HV einem Destillationsversuch unterworfen. Dabei sammelten sich zwischen 80 und 100° 20 mg eines gelben Sublimates an, das später an Hand des Schmelzpunktes als reines $C_6H_6Cr(CO)_3$ identifiziert werden konnte. Zwischen 160 und 180° ging ausserdem eine gelbe Flüssigkeit über, die bald zu nadeligen Kristallen erstarrte. In diesem Produkt war kein Cr nachzuweisen, es dürfte sich auf Grund des starken Bittermandelgeruchs und der hohen Destillationstemperatur um verschiedene isomere Nitrodiphenyle gehandelt haben.

33. Friedel-Crafts-Reaktionen am $(C_6H_6)_2Cr$ mit verschiedenen Katalysatoren

a) In einem 100 ml-Dreihalskolben, mit Magnetrührer, Rückflusskühler mit Hg-Rückschlagventil und N_2 -Ansatz ausgestattet, wurde 1 g (5 mMol) Di-benzol-chrom unter strengem Luftausschluss in 30 ml N_2 -gesättigtem Acetanhydrid aufgeschlämmt und 1,13 g (10 mMol) BF_3 -Dimethylätherat zugesetzt. Die anfänglich grüne Lösung nahm dabei sehr schnell eine braunrote Farbe an, die sich bei 5stündigem Sieden am Rückfluss noch weiter vertiefte. Anschliessend wurde das Acetanhydrid bei 40° im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand versuchsweise im HV sublimiert. Dabei ging kontinuierlich zwischen 90 und 160° eine relativ leicht flüchtige, kristalline Borverbindung über, die sich teils im Sublimationsgefäss, teils in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle absetzte. Die Substanz zerfloss bei Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit zu einer farblosen Flüssigkeit, Cr konnte analytisch nicht nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um eine BF_3 -Acetanhydrid-Additionsverbindung handelte. Selbst bei Steigerung der Temperatur bis auf 200° konnte kein $(C_6H_6)_2Cr$ im Sublimat beobachtet werden.

b) In der gleichen Versuchsanordnung wie unter 33a) aufgezeigt, wurde 1 g (5 mMol) $(C_6H_6)_2Cr$ in einer Mischung von 20 ml N_2 -gesättigtem Acetanhydrid und 600 mg (10 mMol) Eisessig mit 1,13 g (10 mMol) BF_3 -Dimethylätherat zusammengegeben und 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung unter Abscheidung eines braunen Niederschlages dunkelrotbraun. Zur Hydrolyse wurde die gesamte Reaktionslösung unter Luftausschluss auf 150 ml H_2O und 50 ml Benzol, beide ebenfalls N_2 -gesättigt, gegossen und bei Raumtemperatur $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rühren belassen. Die braunrote Benzolschicht wurde von der grünen Wasserphase, in der freies Cr(III)-Ion nachzuweisen war, abgetrennt und das Solvens bei 40° im Wasserbad abgezogen. Das hinterbleibende rote Öl, das sich an der Luft schnell braun färbte, wurde anschliessend einer HV-Destillation unterworfen. Dabei sammelten sich zwischen 140 und 160° lediglich einige kleine Tröpfchen eines goldgelben Öles an, die jedoch kein Cr enthielten. Di-benzol-chrom konnte bei dieser Sublimation nicht erhalten werden.

c) Unter strengem Luftausschluss wurde 1 g (5 mMol) Di-benzol-chrom in 30 ml Acetanhydrid aufgeschlämmt und dazu 1,13 g (10 mMol) BF_3 -Dimethylätherat und 1,57 g (20 mMol) Acetylchlorid gegeben. Diese grüne Reaktionsmischung wurde 18 Stunden am Rückfluss gekocht, wobei eine Verfärbung nach dunkelbraun mit der Abscheidung eines dunklen Niederschlages einherging. Die Hydrolyse erfolgte wieder mit 200 ml N_2 -gesättigtem Wasser und 80 ml Benzol, dabei färbte sich die organische Schicht tiefdunkelrot, während die H_2O -Phase eine grüne Farbe annahm. Die Benzolschicht wurde abgetrennt, getrocknet und in einem Schienkrohr unter Vakuum bis auf 10 ml eingeengt. Dieser Rest wurde dann über eine Al_2O_3 -Säule chromatographiert (Woelm, sauer, Akt. Stufe II), wobei sich eine gelborange Zone gut ausbildete. Das Eluat wurde aufgefangen und das Benzol im Vakuum abgezogen. Das hinterbleibende, an der Luft stark rauchende rote Öl enthielt jedoch kein Chrom, so dass von einer weiteren Identifizierung abgesehen wurde. Möglicherweise handelte es sich um eine hydrolyse-stabile Additionsverbindung von BF_3 an Acetylchlorid oder Essigsäure.

d) Zur Untersuchung der Einwirkung von BF_3 auf $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ wurden 500 mg (2,5 mMol) Di-benzol-chrom in 40 ml N_2 -gesättigtem Benzol gelöst und 580 mg (5 mMol) BF_3 -Dimethylätherat zugesetzt. Schon in der Kälte fiel nach kurzer Zeit ein grüner Niederschlag aus, der sich nach 3stündigem Kochen am Rückfluss noch weiter vermehrte. Nun wurden nochmals 5 mMol Borfluorid-ätherat zugegeben und die Lösung weitere 14 Stunden am Rückfluss gehalten. Dabei hatte sich der grünbraune Niederschlag wesentlich vermehrt, ausserdem war die überstehende Lösung nunmehr hellgrün gefärbt. Zur vollständigen Ausfällung wurden nochmals 5 mMol BF_3 -Dimethylätherat zugegeben und ca. 2 Stunden zum Sieden erwärmt, bis die überstehende Lösung vollkommen farblos war. Nach dem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt unter N_2 über eine G3-Fritte filtriert und der grünbraune Filtrerrückstand 2fach mit Benzol nachgewaschen. Das ganz schwach gelbliche, an der Luft rauchende Filtrat wurde eingedampft und der flüssige Rückstand im HV destilliert. Dabei konnte neben einer rauchenden Flüssigkeit, die wohl aus BF_3 -Ätherat bestand, selbst bei Steigerung der Temperatur auf 200° kein Di-benzol-chrom beobachtet werden. Daher wurde der Filtrerrückstand weiter untersucht, indem durch vielfaches Durcharbeiten mit Aceton ein löslicher Anteil isoliert werden konnte, der mit Äther in Form von 60 mg einer kristallinen Substanz wieder ausfiel. Aus diesem Lösungsverhalten und der langsamen Grünfärbung der Substanz bei Lufteinwirkung konnte auf das Vorliegen eines $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ -Salzes geschlossen werden. Diese Annahme wurde mit Hilfe des IR-Spektrums eindeutig gestützt. So fanden sich neben den typischen Banden des Dibenzol-chroms noch Absorptionsmaxima, die der B-F-Gruppierung zugeordnet werden konnten. Es dürfte sich also hierbei um das $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{CrBF}_4$ gehandelt haben.

Nach dem Auswaschen mit Aceton verblieben 70 mg eines schwarzen Rückstandes, der mehrfach mit Aceton, Benzol, Methanol und H_2O ohne Lösung ausgewaschen werden konnte. Die Substanz löste sich langsam unter Gasentwicklung in konz. Salpetersäure und versprühte in der Flamme unter Funkenbildung. Zum Nachweis von eventuell vorhandenem metallischem Bor wurde ein Teil in $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ geschmolzen, um dann in der üblichen Weise mit konz. H_2SO_4 und Methanol den Borsäureester darzustellen. Es konnte jedoch selbst bei mehrmaliger sorgfältiger Wiederholung des Versuches keine Grünfärbung der Methanolflamme beobachtet werden. Mit Hilfe einer Oxydationsschmelze liessen sich lediglich grössere Mengen Chrom nachweisen.

e) In 50 ml absolutem, N_2 -gesättigtem CS_2 , das sich in einem 100 ml-Dreihalskolben mit der üblichen Ausstattung befand, wurden unter Stickstoffschutz 500 mg (2,5 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ gelöst und zu der auffällig tiefgrünen Lösung 235 mg (3 mMol) Acetylchlorid und 340 mg (2,5 mMol) wasserfreies ZnCl_2 , wie es bei der direkten Chlorierung von Zn-Granalien entsteht, zugesetzt. Anschliessend wurde die Reaktionslösung 4 Stunden am Rückfluss gekocht, wobei keine äusserliche Veränderung und keine HCl -Entwicklung zu beobachten war. Daher wurde das Solvens nach Überführung der Lösung unter N_2 in ein Schlenkrohr im Vakuum abgezogen und der Rückstand im HV versuchsweise sublimiert. Dabei bildeten sich zwischen 80 und 120° 420 mg reines Di-benzol-chrom, neben dem auch bei Steigerung der Temperatur auf 200° kein anderes Sublimat auftrat, während der Rückstand aus geringen Mengen einer graugelben Substanz bestand, die sich in Wasser mit schwachgelber Farbe lösen liess. Durch die Fällbarkeit mittels Na-tetraphenylborat konnte auf das Vorliegen des $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ -Kations geschlossen werden.

f) In einem 100 ml-Dreihalskolben wurde unter Stickstoffschutz 1 g (5 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ mit 20 ml Benzoylchlorid und 200 mg (1,41 mMol) P_2O_5 zusammengegeben und die schöne grüne Lösung langsam im Ölbad unter Rühren auf Siedetemperatur erwärmt (197°). Dabei färbte sich die Lösung zwischen 70 und 80° schnell unter Abscheidung eines gelben Niederschlages gelbbraun. Bei weiterem Erhitzen über 100° nahm die Reaktionsmischung eine immer dunklere Färbung an, bis sich schliesslich die gesamte Substanz zersetzt hatte. Nach der vorsichtigen Hydrolyse mit Wasser konnte in der wässrigen Phase mit den üblichen Fällungsreagenzien kein Dibenzolchrom-Kation mehr nachgewiesen werden. Die Lösung zeigte in ihrer grünen Farbe lediglich das Vorliegen des freien Cr(III) -Ions an, das bei der Total-Zersetzung des Komplexes entstanden war.

g) In einem Vorversuch wurden 500 mg (2,5 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ und 400 mg (2,82 mMol) P_2O_5 mit 12,5 ml Acetanhydrid in ein N_2 -gefülltes Bombenrohr

gebracht und 2 Stunden im elektrischen Ofen auf 150° erwärmt. Danach bestand der Bombenrohrinhalt aus einer schmutziggrienen Lösung, aus der sich ein gelbgrüner klumpiger Niederschlag ausgeschieden hatte. Es lag hier neben grünem durch Zersetzung entstandenem Cr(III) in grösseren Mengen gelbes, in Acetanhydrid unlösliches Di-benzol-chromsalz vor.

g) Der Versuch 33f) wurde im folgenden exakter wiederholt. Dazu wurden in einem 100 ml-Dreihalskolben mit der üblichen Ausstattung unter sorgfältigem Luftausschluss 500 mg (2,5 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ in 50 ml N_2 -gesättigtem Acetanhydrid unter leichtem Erwärmen gelöst und zu dieser braungrünen Lösung 400 mg (2,82 mMol) P_2O_5 gegeben. Unter Rühren wurde die Reaktionsmischung anschliessend auf Siedetemperatur gehalten. Dabei fiel schon nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag aus, der im Laufe der Zeit immer dunkler wurde, während die überstehende Lösung eine rötlichbraune Farbe annahm.

In einem 1 Liter-Dreihalskolben wurde in der Zwischenzeit eine Mischung aus 400 ml Wasser, 100 ml Methanol und 130 ml Benzol mit 100 g KOH versetzt und anschliessend in der gesamten Apparatur durch mehrfaches Evakuieren die Luft durch O_2 -freien Stickstoff verdrängt. Auf dieses Gemisch wurde die Reaktionslösung bei intensiver Eiskühlung gegossen und darauf zur Reduktion des gebildeten Dibenzol-chrom-Kations mit 50 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ versetzt und diese Reduktionsmischung 2 Stunden bei Raumtemperatur unter gutem Rühren gehalten. Dabei bildete sich eine ganz schwach gelbe Benzol-Schicht, die sich von der dunkelbraunen Wasserphase absetzte. Die organische Phase wurde abgetrennt, unter N_2 in ein Schlenkrohr überführt und im Vakuum vom Solvens befreit. Der mengenmässig sehr geringe Rückstand wurde anschliessend einer HV-Sublimation unterworfen, wobei sich bei 80 bis 120° ein gelbbrauner Beschlag bildete, der bei mikroskopischer Betrachtung nach Kristallhabitus als reines Di-benzol-chrom erkannt werden konnte. Neben dieser geringen Menge des eingesetzten Materials konnte auch bei Steigerung der Temperatur auf 200° kein weiteres Sublimat beobachtet werden.

h) In der gleichen Anordnung, wie unter 33g) aufgezeigt, wurden 2,5 mMol Di-benzol-chrom mit 2,28 mMol P_2O_5 in 30 ml Acetanhydrid unter N_2 zusammengegeben und 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Dabei bildete sich ein brauner Niederschlag, während die Lösung einen rotbraunen Farbton annahm. Dieser Niederschlag wurde über eine G3-Fritte filtriert und nach mehrmaligem Waschen mit wenig Acetanhydrid auf eine Reduktionslösung gegeben, die sich aus folgenden Komponenten zusammensetzte: 250 ml H_2O , 50 ml Methanol, 20 g KOH, 10 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und 100 ml Benzol. Nach 2stündigem Rühren bei Raumtemperatur hatte die Benzolschicht eine gelbliche Farbe angenommen, während die wässrige Phase dunkelrotbraun geworden war. Die organische Schicht wurde abgetrennt

und vom Solvens befreit. Der Rückstand konnte im HV sublimiert werden. Dabei ging zwischen 80 und 100° eine kleine Menge Di-benzol-chrom über, die an Hand der Farbe und der Kristalltracht erkannt werden konnte.

Von der oben erwähnten rotbraunen Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der flüssige rotbraune Rückstand ebenfalls einer HV-De-stillation unterworfen. Dabei gingen lediglich bei 110° einige Tropfen einer wasserklaren Flüssigkeit über, die in äthanolischer Lösung mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin eine positive Ketonreaktion ergab. Es wird vermutet, dass es sich um Acetophenon gehandelt hat.

34. Friedel-Crafts-Acylierungen an $(C_6H_6)_2Cr$ in flüssigem SO_2

a) In einer Apparatur, wie unter 4c.) beschrieben, wurden zu 500 mg (2,5 mMol) Di-benzol-chrom bei -65° ca. 15 ml SO_2 kondensiert und 332 mg (2,5 mMol) $AlCl_3$ zugegeben. Bei dieser Temperatur zeigte sich dabei nach aussen hin keinerlei Reaktion, das $AlCl_3$ löste sich nur zu einem geringen Teil in der tiefbraunroten $(C_6H_6)_2Cr$ -Lösung. Anschliessend wurden 196 mg (2,5 mMol) Acetylchlorid zugesetzt, wobei die Farbe unter Abscheidung eines grüngelben Niederschlages sofort in Goldgelb überging. Diese Reaktionsmischung wurde im Laufe von 12 Stunden auf -40° erwärmt, wobei keine wesentliche Veränderung mehr beobachtet werden konnte. Erst als das Kältebad durch ein Wasserbad von +5° ersetzt worden war und das SO_2 dabei schnell verdampfte, setzten sich noch erhebliche Mengen des gelben Niederschlages ab, der vermutlich aus einem Salz des Di-benzol-chrom-Kations bestand. Der grüngelbe feste Rückstand wurde zu einer Reduktionsmischung gegeben, die aus den Komponenten: 250 ml H_2O , 50 ml Methanol, 20 g KOH, 15 g $Na_2S_2O_4$ und 100 ml Benzol angesetzt wurde. Nach 2stündigem Rühren hatte sich die Benzolschicht hellbraun gefärbt, während die Wasserphase eine grüne Farbe angenommen hatte, ein Zeichen dafür, dass bei der Reaktion erhebliche Mengen des Cr-Aromaten zerstört worden waren. Die Benzolschicht wurde abgetrennt, in ein Schlenkrohr überführt und im Vakuum vom Solvens befreit. Bei der Sublimation des Rückstandes wurde lediglich eine äusserst geringe Menge $(C_6H_6)_2Cr$ bei 100-120° beobachtet.

b) Es wurden wiederum auf 500 mg (2,5 mMol) $(C_6H_6)_2Cr$ bei -70° 20 ml SO_2 kondensiert und daraufhin 332 mg (2,5 mMol) $AlCl_3$ und 196 mg (2,5 mMol) CH_3COCl zur rotbraunen Lösung zugesetzt. Sofort nach Zugabe des Acetylchlorids fiel wiederum ein gelber Niederschlag aus, während die Lösungsfarbe in Orange gelb umschlug. Nachdem diese Reaktionsmischung 3 Stunden bei -70° unter häufigem Umschütteln gestanden hatte, wurde über Nacht bei Raumtemperatur das Lösungsmittel abgedampft. Der hellbräunliche Rückstand wurde bei -65° mit etwas Methanol aufgenommen und dann bei Raumtemperatur noch auf das

doppelte Volumen mit H_2O verdünnt. Aus der grünen Lösung konnte mit H_2PtCl_6 und Reinecke-Salz keine Fällung erzielt werden.

c) Zur Untersuchung des Verhaltens des Di-benzol-chroms gegenüber flüssigem SO_2 allein, wurden 500 mg (2,5 mMol) davon mit 20 ml SO_2 zusammengebracht und nachdem sich die gesamte Menge mit tiefrotbrauner Farbe gelöst hatte, das Solvens bei Raumtemperatur abgedampft. Vom hinterbleibenden braunroten kristallinen Produkt wurden mehrfach im Vakuum die letzten Solvensspuren abgepumpt und jeweils mit N_2 der Unterdruck ausgeglichen. Bei der HV-Sublimation des beim Erwärmen gelb werdenden Produktes konnten 40 mg Dibenzol-chrom zurückgewonnen werden. Der Sublimationsrückstand war mit gelbgrüner Farbe in Wasser löslich, es fielen mit Natrium-tetraphenylborat und Reineckeat die gewohnten Niederschläge des $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^+$ -Kations.

d) In einem weiteren Ansatz wurden lediglich 2,5 mMol Di-benzol-chrom mit 2,5 mMol AlCl_3 in 20 ml flüssigem SO_2 zusammengebracht. Bei -70° war zwischen diesen Partnern keine Reaktion zu beobachten, erst nach vorsichtigem Auftauen auf -40° konnte die langsame Ausscheidung eines gelben Niederschlages erreicht werden, bis schliesslich beim Abdampfen des Solvens bei Raumtemperatur die ganze Lösung tiefgelb gefärbt war. Der Rückstand war mit gelber Farbe in H_2O löslich, mit Reineckeat konnten grössere Mengen des Di-benzol-chrom-Kations gefällt werden. Von Zersetzungserscheinungen konnte in diesem Fall nichts beobachtet werden.

35. Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ mit nucleophilen N-Verbindungen

a) In einen mit N_2 gefüllten Glaseinsatz eines 250 ml-Hochdruckautoklaven wurde eine Suspension von 200 mg (5,13 mMol) NaNH_2 in 50 ml Toluol gefüllt und 500 mg (2,5 mMol feingepulvertes $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ dazugegeben und diese hellgrünbraune Reaktionsmischung 8 Stunden bei 180° im Rotierautoklaven belassen. Nach dem Abkühlen des Hochdruckgefässes konnte kein Überdruck festgestellt werden, der Autoklaveneinhalt, der neben einem grünen Niederschlag aus einer braungrünen Lösung bestand, wurde auf 150 ml einer N_2 -gesättigten 5proz. Na_2CO_3 -Lösung unter kräftigem Rühren und Eiskühlung gegeben, wobei sich neben einer schwachgrünen wässrigen Phase eine dunkelgrünbraune Toluol-Schicht absetzte. Diese wurde abgetrennt, getrocknet und unter Stickstoffschutz in ein Schlenkrohr überführt. Nach dem Abziehen des Toluols im Vakuum hinterblieb eine trockene schwarzbraune Kristallmasse, die versuchsweise im HV sublimiert wurde. Dabei ging bei 120 bis 140° eine grünbraune Substanz über, die nach Aussehen und Kristallform reines Di-benzol-chrom darstellte. Stickstoff konnte in diesem Sublimat nicht nachgewiesen werden. Bei der Sublimation blieb kein Rückstand übrig.

b) In ein N_2 -gefülltes Bombenrohr wurden 500 mg (2,5 mMol) $(C_6H_6)_2Cr$ 4,3 g (50 mMol) reinstes Piperidin, 2 g (50 mMol) $NaNH_2$ als 30proz. Toluol-Suspension und 10 ml Benzol gefüllt und abgeschmolzen. Die grünbraune Lösung mit weissem Bodensatz wurde bei Raumtemperatur 3 Tage lang in einer Schüttelmaschine kräftig durchgemischt, wobei jedoch keine wesentliche sichtbare Veränderung der Reaktionsmischung eintrat. Schliesslich wurde der Bombeninhalt auf eine N_2 -gesättigte Mischung von 150 ml halbkonzentrierter HCl und 100 ml Benzol geschüttet und eine kurze Zeit bei kräftigem Rühren im Eisbad gehalten. Dabei bildete sich eine grünbraune organische Phase und eine praktisch farblose Wasserschicht aus. Bei erfolgtem Angriff des Piperidyl-anions hätte die entstehende N-Verbindung des Di-benzol-chroms durch Salzbildung in der Salzsäure löslich sein müssen. Aus der Benzol-Toluol-Phase konnte lediglich $(C_6H_6)_2Cr$ nach rückstandsloser Sublimation gewonnen werden.

c) In einem 250 ml-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflusskühler mit Hg-Rückschlagventil und N_2 -Ansatz, wurde 1 g (5 mMol) $(C_6H_6)_2Cr$ in 125 ml absolutem t-Butanol unter Stickstoffschutz gelöst und daraufhin 1,5 g (21,6 mMol) $NH_2OH \cdot HCl$ und 4 g (4,16 mMol) Na-t-butylat zugesetzt. Unter kräftigem Rühren wurde diese Reaktionsmischung 5 Stunden auf 80° erhitzt, wobei sich aus der grünbraunen Lösung bald ein grüngrauer Niederschlag ausschied. Ausserdem konnte am Ventil eine N_2 -Entwicklung beobachtet werden; diese ist wohl aus dem Zerfall des Hydroxylamins im alkalischen Reaktionsmilieu zu erklären. Nach dem Abkühlen wurde der gesamte Kolbeninhalt auf eine Reduktionsmischung gegossen, die aus folgenden Anteilen bestand: 250 ml Wasser, 50 ml Methanol, 20 g KOH , 10 g $Na_2S_2O_4$ und 100 ml Benzol. Das sich bald grünbraun färbende Benzol wurde abgetrennt und nach dem Trocknen das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. In dem verbleibenden Rückstand konnte mit Hilfe eines Lassaigne-Tests kein Stickstoff nachgewiesen werden. Durch eine Sublimation im HV liess sich nur reines Di-benzol-chrom zurückgewinnen.

d) Zur Umsetzung von Dibenzol-chrom mit Li-diäthylamid wurde das Reagens zunächst, wie folgt, dargestellt (70): 200 mg (28,8 mMol) Li wurden durch Schmelzen und kräftiges Schütteln in Paraffinöl zerkleinert und unter N_2 in 30 ml Äther suspendiert. Dazu wurden dann 2,56 g (35 mMol) reines Diäthylamin und 2 g (15,6 mMol) Naphthalin gegeben. Während des anschliessenden Kochens unter Rückfluss ging das Alkalimetall im Laufe von 3 Stunden in Lösung.

Nach dem Zusatz von 500 mg (2,5 mMol) feingepulvertem $(C_6H_6)_2Cr$ wurde die braungrüne Lösung 5 Stunden unter intensivem Rühren auf Siedetemperatur gehalten und nach dem Abkühlen auf eine N_2 -gesättigte Mischung von 100 ml halbkonzentrierter HCl und 70 ml Benzol geschüttet. Dabei zersetzte sich das Li-diäthylamid unter heftigem Aufbrausen und die organische Schicht nahm die

bekannte braungrüne Di-benzol-chrom-Farbe an. Sie wurde abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. In dem Rückstand konnte kein N_2 nachgewiesen werden. Er bestand im wesentlichen aus reinem $(C_6H_6)_2Cr$.

e) Das mit Di-benzol-chrom zum Umsatz zu bringende Li-Al-diäthylamid, wurde zunächst auf folgendem Wege dargestellt: In einem 100 ml-Dreihalskolben mit der üblichen Ausstattung wurden 28 ml einer 0,72M $LiAlH_4$ -Lösung (20 mMol) zu 40 ml absolutem und N_2 -gesättigtem Di-n-butyläther gegeben und unter Rühren bei Raumtemperatur 2,92 g (40 mMol) Diäthylamin langsam zugetropft. Unter heftiger H_2 -Entwicklung setzte die Reaktion ein; nach dem Zusatz der gesamten Amin-Menge wurde noch so lange unter Rückfluss gekocht, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Zu der weisslich trüben Lösung wurden dann 500 mg (2,5 mMol) $(C_6H_6)_2Cr$ zugesetzt und die Reaktionsmischung 18 Stunden unter gutem Rühren auf Siedetemperatur gehalten. Anschliessend wurde der Kolbeninhalt unter N_2 in ein Schlenkrohr überführt und der Äther im Vakuum abgezogen. Der Rückstand, der heftig mit H_2O reagierte, wurde dann im HV destilliert. Dabei sammelte sich bei 120-130° ein Sublimat an, das durch Farbe und Kristalltracht unschwer als Di-benzol-chrom erkannt werden konnte. Ausserdem destillierte ein gelbes Öl, das mit Wasser äusserst heftig reagierte; da jedoch kein Cr nachzuweisen war, wurde von einer Identifizierung abgesehen.

f) Wie in Versuch 35e) wurden wieder 20 mMol $LiAlH_4$ mit 40 mMol Diäthylamin umgesetzt, wobei in diesem Fall der äusserst hochsiedende Di-hexyläther (Kp. 207°/760) als Lösungsmittel diente. Nach beendeter Umsetzung dieser beiden Komponenten wurde 1 g (5 mMol) Di-benzol-chrom zugegeben und die Lösung 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Anschliessend konnte das Lösungsmittel bei 100° im Wasserstrahlvakuum abdestilliert werden und der Rückstand wurde in einem Schlenkrohr versuchsweise im HV destilliert. Dabei ging zwischen 100 und 120° wieder reines $(C_6H_6)_2Cr$ neben einem gelben dickflüssigen Öl über. Letzteres wurde vom Ausgangsmaterial durch Dekantieren getrennt und dann auf eine N_2 -gesättigte Mischung von 20 ml H_2O und 30 ml Benzol gegossen. Unter heftigem Gasen schied sich Aluminiumoxydhydrat aus, während sich die organische Phase goldgelb anfärbte. Durch Destillation konnte daraus eine bei 80°/HV übergehende hellgelbe Flüssigkeit isoliert werden, die jedoch wiederum kein Chrom enthielt.

g) In 40 ml absolutem, N_2 -gesättigtem Benzol wurden 1,7 g (10 mMol) Diphenylamin und 468 mg (12 mMol) $NaNH_2$ zusammengegeben und unter Rühren 20 Minuten am Rückfluss gekocht. Dabei nahm die Lösung neben der Abscheidung eines leichten grünen Öles eine grünliche Farbe an. Dazu wurden 500 mg (2,5 mMol) $(C_6H_6)_2Cr$ gegeben und die Reaktionsmischung 16 Stunden auf Siede-

temperatur gehalten. Beim Abkühlen setzte sich ein weisser Niederschlag ab, der vermutlich aus nicht umgesetztem NaNH_2 bestand, während die Lösung grünbraun bis rotbraun gefärbt war. Unter N_2 -Schutz wurde die Lösung in ein Schlenkrohr überführt und nach dem Abziehen des Benzols im Vakuum der eigenartigerweise höchst luftempfindliche Rückstand einer HV-Sublimation zugeführt. Dabei bildeten sich zunächst bei $80^\circ/\text{HV}$ ein Sublimat farbloser Kristalle, die durch den Fp. von $52\text{--}53^\circ$ als nicht umgesetztes Diphenylamin erkannt wurden. Zwischen 80 und 140° sublimierte schliesslich reines Di-benzol-chrom, ein weiteres Sublimat konnte selbst bei Steigerung der Temperatur auf 220° nicht beobachtet werden.

36. Umsetzungen von $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ mit Hydriden

a) In einem 100 ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Rückflusskühler mit Hg-Ventil und N_2 -Ansatz, wurden in 40 ml wasserfreiem N_2 -gesättigtem Di-n-butyläther 500 mg (2,5 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ und 200 mg (25,2 mMol) LiH zusammengegeben und 5 Tage bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels (Kp. 140°) unter intensivem Rühren belassen. Die grüne Lösung wurde schnell in der Hitze vom ungelösten LiH abfiltriert und mit 632 mg (5 mMol) Benzylchlorid versetzt, worauf sofort ein feiner farbloser Niederschlag ausfiel. Die gesamte Reaktionslösung wurde in ein N_2 -gefülltes Schlenkrohr überführt und der Dibutyläther bei 50° im Vakuum abdestilliert. Bei der Sublimation des Rückstandes im HV entstanden lediglich dunkelgrünschwärze Kristalle zwischen 80 und 130° , die einen Fp. von 280° aufwiesen und ausserdem nach Farbe und Kristalltracht als reines eingesetztes Di-benzol-chrom gedeutet wurden. Ein weiteres Sublimat konnte nicht erhalten werden.

b) In ein kleines N_2 -gefülltes Bombenrohr wurden 500 mg (2,5 mMol) Di-benzol-chrom und 500 mg (63 mMol) LiH in fester Form eingefüllt und nach dem Abschmelzen in einem Salzbad 2 Stunden auf 280 bis 290° erwärmt. Dabei kam das $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ zum Schmelzen, der grösste Teil wurde jedoch bei dieser Temperatur schon unter Abscheidung eines Metallspiegels zersetzt. Der Bombeninhalt wurde mit N_2 -gesättigtem Dibutyläther herausgespült und die grüne Lösung mit festem CO_2 versetzt. Nach dem Auftauen wurden 20 ml H_2O zugesetzt, wobei sich neben der völlig farblosen wässrigen Phase eine dunkelbraungrüne organische Schicht absetzte. Bei eingetretener Substitution durch den COOH -Rest hätte diese Säure im alkalischen Hydrolysemedium in der Wasserphase erscheinen müssen. Von einer Weiterverarbeitung des Ansatzes konnte daher abgesehen werden.

c) In einem 100 ml-Dreihalskolben mit der üblichen Ausstattung wurden 250 mg (1,25 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ unter Luftausschluss in 70 ml N_2 -gesättigtem Di-n-butyläther gelöst, 6,7 ml einer 0,75m LiAlH_4 -Lösung (5 mMol) bei 60° zugegeben

und 15 Stunden unter intensivem Rühren auf 90 bis 100° gehalten. Dabei bildete sich im Laufe der Zeit ein hellgrauer Niederschlag, der wohl durch thermische Zersetzung des LiAlH_4 entstanden sein dürfte. Nach der nachfolgenden Zugabe von einigen Stücken CO_2 setzte sich im Laufe einer Nacht ein graugrüner Niederschlag von der farblosen überstehenden Lösung ab. Die gesamte Reaktionsmischung wurde unter sorgfältigem Stickstoffschutz auf 50 ml einer 2n NaOH gegossen und einige Zeit durchgerührt. Die grüne wässrige Phase, die sich von der vollkommen farblosen Ätherschicht absetzte, wurde abgetrennt und nach der Zugabe von 200 mg Na-tetraphenylborat tropfenweise mit verdünnter HCl angesäuert. Dabei fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit N_2 -gesättigtem Wasser gewaschen werden konnte. Wegen seiner Luftempfindlichkeit wurde er ständig unter N_2 gehandhabt. Aus dem IR-Spektrum konnte jedoch nur das Vorliegen der Di-benzol-chrom-Struktur gefolgert werden, Absorptionsbanden der COOH-Gruppierung wurden nicht beobachtet.

d) In der gleichen Weise, wie schon oben beschrieben, wurden 250 mg (1,25 mMol) Di-benzol-chrom in 60 ml absolutem und N_2 -gesättigtem Tetrahydrofuran bei gelindem Erwärmen zur Lösung gebracht und 6,7 ml einer 0,75m LiAlH_4 -Lösung (5 mMol) zugesetzt. Nach dem anschliessenden 30stündigen Kochen unter Rückfluss wurden wiederum einige CO_2 -Stücke zur Carbonisierung zugegeben und über Nacht stehen lassen. Der so entstehende halb feste grüne Kolbeninhalt wurde mit einer N_2 -gesättigten Mischung von 50 ml Benzol und 50 ml 4n HCl hydrolysiert, wobei sich eine hellgelbe Wasserphase von der farblosen Benzolschicht abschied. Mit Hilfe von Na-tetraphenylborat konnte ein hellgelber Niederschlag gefällt werden, der jedoch im IR-Spektrum wiederum keine COOH-Banden aufwies, so dass auch in diesem Fall eine eingetretene Substitution auszuschliessen war.

37. Versuche zur Ringacetylierung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$

a) In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler mit Hg-Rückschlagventil und N_2 -Ansatz wurden unter strengem Luftausschluss und ständigem Stickstoffschutz 250 mg (0,92 mMol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ (8) mit 242 mg (1,84 mMol) und 110 mg (1,38 mMol) Acetylchlorid in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid zusammengegeben. Bei dem anschliessenden 3stündigen Sieden unter Rückfluss färbte sich die anfangs hellrote Lösung unter gleichzeitiger kräftiger HCl-Entwicklung tiefdunkelrot. Zur Hydrolyse der Reaktionsmischung wurden dann 20 ml schwach angesäuerte H_2O bei Eiskühlung zuge tropft, worauf sich eine grünbraune CH_2Cl_2 -Schicht abschied. Diese wurde von der wässrigen Phase getrennt, getrocknet und in ein N_2 -gefülltes Schlenkrohr überführt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen war, wurde der hinterbleibende Rückstand im HV versuchsweise einer Sublimation unterworfen.

Bei langsamer Temperatursteigerung auf 200° konnte kein Sublimat oder Destillat aufgefangen werden, in der vorgeschalteten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle konnten lediglich geringe Mengen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ beobachtet werden.

b) In der gleichen Anordnung, wie oben beschrieben, wurden wiederum 0,92 mMol $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$, 1,84 mMol AlCl_3 und 1,38 mMol CH_3COCl in 40 ml CH_2Cl_2 in siedendem Methylenchlorid, ganz analog Versuch 37a) zur Reaktion gebracht, lediglich die Aufarbeitung wurde etwas abgewandelt. Zur Hydrolyse wurde die Reaktionslösung nämlich unter Eiskühlung mit 10 ml Methanol versetzt und dann im Vakuum die Lösungsmittel abgezogen. Es blieb ein blasiger dunkler Rückstand übrig, der mit 10 ml Äthanol aufgenommen und mit 20 ml Wasser versetzt wurde. Aus dieser Lösung konnte durch mehrfaches Extrahieren mit Petroläther (Sdp. $40-80^{\circ}$) eine im Solvens gelb lösliche Substanz gewonnen werden, die nach Abziehen des Lösungsmittels als rötliches Öl anfiel. In äthanolischer Lösung konnte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin eine tiefrote kristalline Substanz gefällt werden, die völlig stabil gegen Luft war und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (2 : 1) einen Fp. von $127-128^{\circ}$ zeigte. Aus dem IR-Spektrum dieser Substanz konnte aus dem Fehlen der typischen Metall-Carbonyl-Frequenzen im Bereich von 4,8 bis $5,4\ \mu$ eindeutig geschlossen werden, dass der Mo-Komplex während der Reaktion zerstört worden war.

c) In 40 ml N_2 -gesättigtem Methylenchlorid wurden in der üblichen Weise, wie unter 37a) schon aufgezeigt, 1,173 g (4,3 mMol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit 1,72 g (12,9 mMol) AlCl_3 und 505 mg CH_3COCl (6,45 mMol) gelöst und durch 4stündiges Sieden unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Die tiefrote Lösung wurde anschliessend mit 10 ml Methanol unter Eiskühlung hydrolysiert, 20 ml Wasser zugesetzt und die braungüne Lösung mehrfach mit Petroläther extrahiert. Die dabei resultierenden gelbbraunen Phasen wurden in einem Schlenkrohr vereinigt und das Lösungsmittel abgezogen. Es hinterblieb ein brauner halbfester Rückstand. Aus der Methanol-Wasser-Phase kristallisierten im Laufe der Nacht 100 mg einer farblosen, Mo-haltigen Substanz aus. Wie aus dem Fp. von 140 bis 142° und der enormen Flüchtigkeit schon bei Raumtemperatur geschlossen werden konnte, handelte es sich um $\text{Mo}(\text{CO})_6$, das auch in diesem Fall durch Ringabsprengung während der Acylierung entstanden sein könnte.

Der oben erhaltene braune Rückstand wurde zur weiteren Reinigung in etwas Petroläther (Sdp. $40-80^{\circ}$) gelöst und über eine Al_2O_3 -Säule (Woelm, Akt, Stufe I) chromatographiert. Dabei erschien sofort eine gelbbraune einheitliche Zone, deren Laufgeschwindigkeit aber erst mit abs. Äthanol befriedigend grosse Werte annahm. Das Eluat dieser einzigen auftretenden Zone wurde aufgefangen und vom Solvens befreit. Der Rückstand bestand aus einem braunroten Öl, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin einen positiven Keton-Nachweis ergab. Das IR-Spektrum

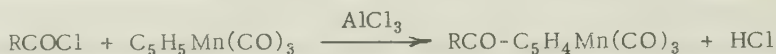
dieses Ketons wies wiederum keine Absorption im Bereich der Metall-Carbonyl-Gruppen mehr auf, hingegen wiesen starke Keton-Bande bei 1658 cm^{-1} auf die eingetretene Acetyl-Gruppe hin.

d) In einem Vergleichsversuch wurde 1 g (10,9 mMol) reines Cycloheptatrien in 60 ml Methylenchlorid gelöst und mit 4,3 g (32,7 mMol) AlCl_3 und 1,45 g (22,5 mMol) Acetylchlorid versetzt. Die anfänglich farblose Lösung nahm sofort eine tiefrote Färbung an, die sich im Laufe 4stündigen Kochens am Rückfluss bei starker HCl -Entwicklung noch vertiefte. Dann wurde bei Kühlung mit Eis vorsichtig mit 20 ml Methanol und anschliessend mit 20 ml Wasser versetzt. Aus dieser nunmehr grünbraunen Lösung konnte mit Petroläther eine gelbbraune Substanz extrahiert werden, die nach dem Entfernen des Solvens als dunkelgelbes Öl anfiel. In äthanolischer Phase fiel mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein schwerlösliches rotes Produkt aus, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (2 : 1) einen Fp. von $90-110^\circ$ aufwies. Der Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des nach b) gewonnenen Produktes lag bei $100-105^\circ$.

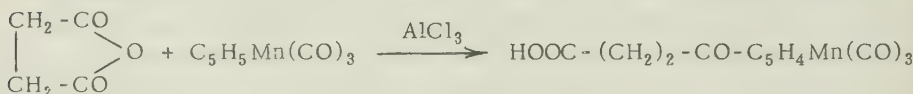
Im IR-Spektrum des oben erwähnten Öles konnte eine starke Bande bei 1680 cm^{-1} der Acetyl-Gruppe zugeordnet werden.

Zusammenfassung

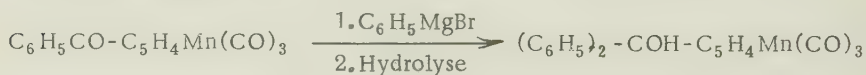
Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Verhalten verschiedener Fünf-, Sechs- und Siebenring-Metall-Komplexe mit π -gebundenen Ringsystemen bei aromatischen Substitutionsreaktionen untersucht werden. Dabei konnte zunächst gezeigt werden, dass $C_5H_5Mn(CO)_3$ einer $AlCl_3$ -katalysierten Friedel-Crafts-Acylierung nach der allgemeinen Gleichung:



zugänglich ist. So waren durch Umsetzung mit Benzoyl- bzw. Acetylchlorid das entsprechende Benzoyl- und Acetyl-Derivat des $C_5H_5Mn(CO)_3$ als gut beständige, kristalline Verbindungen fassbar. Aus der Reaktion mit Bernsteinsäureanhydrid konnte nach

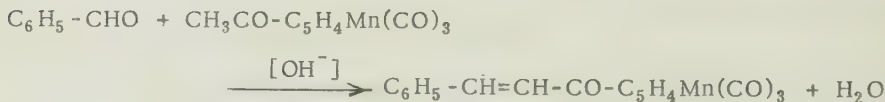


das [β -Carboxy-propionyl]-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl dargestellt werden. Bei der Grignardierung des $C_6H_5CO-C_5H_4Mn(CO)_3$ mit C_6H_5MgBr entstand nach dem Schema

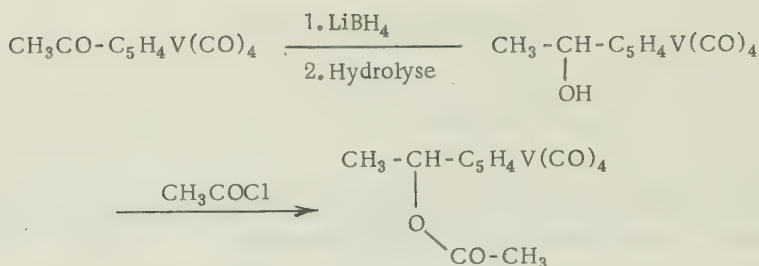


das [1-Phenyl-1-oxy-benzyl]-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl als gelbe kristalline Substanz.

Das Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl konnte auf Grund der C-H-acidität seiner Acetyl-Gruppe mit Benzaldehyd im Alkalischen wie folgt zum Cinnamoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl kondensiert werden:



Die Verbindung war weiterhin einer BF_3 -katalysierten Umsetzung mit Acetanhydrid zugänglich, die im ersten Schritt zu dem sehr stabilen Difluoborsäure-enol-ester des β -Kerobutyryl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls



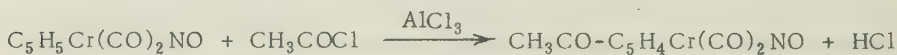
gewinnbar. Bei einer Kondensation mit Benzaldehyd im alkalischen Medium konnte ebenfalls die Cinnamoylverbindung



dargestellt werden.

Mercurierungsversuche an $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ scheiterten ebenso wie Acylierungen an $\text{C}_5\text{H}_5\text{VOCl}_2$.

Im Gegensatz zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$, die sich bei Einwirkung von AlCl_3 schnell zersetzten, war an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ nach



eine Acylierung möglich, die zu dem roten, leidlich beständigen Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl führte.

Mercurierungs- und Phenylierungsversuche an $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ waren ebenso wie Acylierungsreaktionen an $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ bisher nicht von Erfolg begleitet.

Eine grössere Anzahl von Versuchen befassten sich erneut mit Substitutionsreaktionen am Di-benzol-chrom. Trotz weiterer Variation der Reaktionsbedingungen und Verwendung verschiedener Katalysatoren scheiterte die Friedel-Crafts-Acylierung an der von diesen ausgelösten leichten Oxydierbarkeit des Di-benzol-chroms zum $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^+$ -Kation. Ebenso führten eine Vielzahl von Umsetzungen mit nucleophilen N-Verbindungen und verschiedenen Hydriden zu keinem Ergebnis.

Versuche zur Ringacetylierung des $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ endeten mit der Zerstörung des Moleküls unter Ablösung des Siebenrings.

Aus den damit gewonnenen Ergebnissen wurde eine Einordnung der verschiedenen Ringsysteme nach ihrer aromatischen Reaktivität versucht und zugleich zur Stützung und Erweiterung dieser Ansichten eine eingehendere Untersuchung des aromatischen Charakters solcher Ring-Metall-Komplexe mit Hilfe physikalischer Methoden gefordert.

Literaturverzeichnis

- 1) N.V.Sidgwick, J.Amer.Chem.Soc. 53, 1367 [1931]
- 2) S.A.Miller, J.A.Tebboth, J.F.Tremaine, J.Chem.Soc. 1952, 632
T.J.Kealy, P.L.Pauson, Nature 168, 1039 [1951]
- 3) E.O.Fischer und W.Pfab, Z.Naturforsch. 7b, 377 [1952]
E.O.Fischer, Angew.Chem. 67, 475 [1955]
E.O.Fischer, Rec. trav. chim. Pays-Bas 75, 629 [1956]
E.Ruch, Rec. trav. chim. Pays-Bas 75, 638 [1956]
- 4) E.O.Fischer und W.Hafner, Z.Naturforsch. 10b, 665 [1956]
- 4a) W.Hübel et al., J.Inorg.Nucl.Chem. 9, 204 [1959]
R.P.Dodge und V.Shoemaker, Nature 186, 798 [1960]
- 4b) E.O.Fischer und K.Ulm, Z.Naturforsch., 15b, 59 [1960]
- 4c) B.F.Hallam und P.L.Pauson, J.chem.Soc. [London], 1958, 642
E.O.Fischer und W.Fröhlich, Z.Naturforsch., 15b, 266 [1960]
- 4d) E.O.Fischer und C.Palm, Chem.Ber. 92, 2645 [1959]
 idem Z.Naturforsch., 14b, 347 [1959]
 idem Z.Naturforsch., 14b, 601 [1959]
M.D.Rausch und G.N.Schrauzer, Chem. and Ind. 1957, 957 [1959]
A.Nakamura und N.Hagikara, Bull.chem.Soc. Jap. 32, 881 [1959]
T.A.Manuel und F.G.A.Stone, Proc.Chem.Soc. [London] 90, 1959
 idem Chem. and Ind. 1959, 1349
- 4e) R.B.King und F.G.A.Stone, Chem. and Ind. 1960, 232
- 4f) W.Fröhlich, Dissertation Universität München 1960
- 5) R.B.Woodward, M.Rosenblum, M.C.Whiting, J.Ämer.Chem.Soc.
 74, 4358 [1952]
- 5a) A.N.Nessmejanow, E.G.Perewalowa, O.A.Nessmejanow, Dokl. Akad. Nauk
 SSSR 100, 1099 [1955]
A.N.Nessmejanow et al., ibid. 97, Nr. 3 [1954]
- 5b) G.D.Broadhead, P.L.Pauson, J.chem.Soc. [London] 1954, 367 [1954]
R.A.Benkeser, D.Goggin, G.Schroll, J.Amer.Chem.Soc. 76, 4025 [1954]
- 5c) M.Rausch, M.Vogel, H.Rosenberg, J.Org.Chem. 22, 900 [1957]
D.W.Mayo, P.D.Shaw, M.Rausch, Chem. and Ind. 1957, 1388
A.N.Nessmejanow et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR 112, 439 [1957]
- 6) M.D.Rausch, E.O.Fischer, H.Grubert, Chem. and Ind. 1956, 756 [1958]
M.D.Rausch, E.O.Fischer, H.Grubert, J.Amer.chem.Soc. 82, 76 [1960]
- 7) E.O.Fischer, K.Öfele, Chem.Ber. 90, 2532 [1957]
E.O.Fischer, K.Öfele, Z.Naturforsch. 13b, 458 [1958]
B.Nicholls, M.C.Whiting, J.chem.Soc. [London], Proc. 1958, 152
G.Natta, R.Ercoli, F.Calderazzo, Chim. e Ind. [Milano] 40, 287 [1958]
- 8) E.W.Abel, M.A.Bennett, R.Burton und G.Wilkinson, J.Chem.Soc. 1958,

- 9) E.O.Fischer und R.Jira, Z.Naturforsch. 9b, 618 [1954]
- 10) H.C.Longuet-Higgins und L.E.Orgel, J.Chem.Soc. 1969 [1953]
- 11) W.Moffit, J.Amer.Chem.Soc. 76, 3386 [1954]
J.D.Dunitz und L.E.Orgel, Nature 171, 121 [1956]
G.D.Broadhead, J.M.Osgerby, P.L.Pauson, J.Chem.Soc. 1958, 650
- 12) K.L.Rinehart jr., K.L.Motz, S.Moon, J.Amer.Chem.Soc. 79, 2749 [1957]
V.Weinmayr, J.Amer.Chem.Soc. 77, 3009 [1955]
- 13) Patent Specification, Pat.Off.London Nr. 781 065 26. Nov. 1953, Ethyl Corporation
- 14) W.Brügel, Einführung in die UR-Spektroskopie, 1957
L.J.Bellamy, UR-Spektrum und chemische Konstitution, 1955
- 15) F.A.Cotton, A.D.Liehr, G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 175 [1955]
- 16) A.Wirzmüller, Dissertation T.H. München 1958
- 16a) J.Ross, J.H.Percy, R.L.Brandt et al., Ind.Eng.Chem. 34, 924 [1942]
- 17) G.Gustavson, Ber. 11, 2151 [1878]
S.C.J.Olivier, Rec.trav.chim. 33, 91 [1914]
G.Schroeter, Ber. 57, 1990 [1924]
- 18) J.Kozikovski, R.E.Maginn, M.S.Klove, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2995 [1959]
- 19) F.A.Cotton, J.R.Leto, Chem. and Ind. 1958, 1368
- 20) R.Riemschneider, H.G.Kassahn, Chem.Ber. 92, 3208 [1959]
- 21) D.A.Rausch, L.E.Coleman jr. et al., J.Amer.chem.Soc. 79, 4983 [1957]
C.S.Marvel, J.E.McCorkle et al., J.Polymer Sci. 6, 766 [1951]
C.S.Marvel, W.R.Peterson et al., Ind.Eng.Chem. 45, 1532 [1953]
C.S.Marvel, L.E.Coleman jr., J.org.Chem. 20, 1785 [1955]
C.S.Marvel, J.M.Quinn, J.org.Chem. 18, 1730 [1953]
- 22) L.E.Coleman jr. u. M.D.Rausch, J.Polymer Sci. Vol. XXVIII, 207 [1958]
- 23) C.R.Hauser u. J.K.Lindsay, J.org.Chem. 22, 482 [1957]
- 24) H.Meerwein, Chem.Ber. 66, 411 [1933]
H.Meerwein und D.Vossen, J.prakt. Chem. [2], 141, 149 [1934]
- 25) G.T.Morgan und R.B.Tunstall, J.chem.Soc. [London] 1924, 1963
- 26) V.Weinmayr, Naturwiss. 45, 311 [1958]
- 27) C.R.Hauser u. J.K.Lindsay, J.org.Chem. 22, 482 [1957]
- 28) G.Stölzle, Diplomarbeit, Universität München 1958
- 29) E.Fischer und C.Bülow, Chem.Ber. 18, 2135 [1895]
- 30) E.O.Fischer und W.Hafner, Z.Naturforsch. 9b, 503 [1954]
- 31) G.Natta, R.Ercoli und F.Calderazzo, Chim. e Ind. [Milano] 40, 287 [1958]
- R.Riemschneider, O.Becker und K.Franz, Monatshefte f. Chemie 90, 571 [1959]
- 32) B.Nicholls, M.C.Whiting, J.chem.Soc. [London] 1958, 152

- 33) R.Ercoli und F.Calderazzo, *Chim. e Ind.* [Milano] 42, 52 [1960]
R.Riemschneider, O.Goehring und M.Krieger, *Mh.Chem.* 91, 307 [1960]
- 34) H.P.Fritz, *Chem.Ber.* 92, 780 [1959]
- 35) E.O.Fischer und S.Vigoureux, *Chem.Ber.* 91, 1342 [1958]
S.Vigoureux, Dissertation Technische Hochschule München 1959
- 36) E.O.Fischer, O.Beckert, W.Hafner und H.O. Stahl, *Z.Naturforsch.* 10b,
598 [1955]
- 37) vgl. dazu: J.Lewis, R.J.Irving und G.Wilkinson, *J.Inorg.Nucl.Chem.*,
1, 32 [1958]
- 38) K.Ulm, Diplomarbeit, Universität München 1960
- 39) W.Hafner, Dissertation, T.H. München 1956
- 40) G.Bürger, Diplomarbeit, Universität München 1960
- 41) E.O.Fischer, W.Hafner, H.O.Stahl, *Z.anorg.allg.Chem.* 282, 47 [1955]
- 42) T.S.Piper, G.Wilkinson, *Naturw.* 42, 625 [1955]
T.S.Piper, G.Wilkinson, *Naturw.* 43, 15 [1956]
- 43) unveröffentl. Arbeiten von K.Fichtel
- 44) E.O.Fischer und Mitarbeiter, *Chem.Ber.* 91, 2736 [1958]
- 45) R.Willstätter, *Ann.* 317, 204 [1901]
R.Willstätter, *Ber.* 31, 1544 [1898]
- 46) W.v.E.Doering und L.H.Knox, *J.Amer.chem.Soc.* 76, 3203 [1954]
- 47) G.Blanc, *Bull. soc. chim.* (3) 19, 699 [1898]
G.Blanc, *J.chem.Soc. Abs.* 76 (I), 630 [1899]
G.Darzens, *Compt.rend.* 150, 707 [1910]
G.Darzens und H.Rost, *Compt.rend.* 151, 758 [1910]
- 48) H.Wieland und L.Bettag, *Ber.* 55, 2246 [1922]
- 49) E.O.Fischer und H.P.Fritz, *Z.Naturforsch.* 12b, 67 [1957]
H.P.Fritz, Diplomarbeit, Technische Hochschule München 1956
- 50) J.Seeholzer, Dissertation, Technische Hochschule München 1960
- 51) P.H.Given und D.Ll.Hammick, *J.chem.Soc. [London]* 1947, 1237
R.Levine, J.V.Heid und M.W.Farrar, *J.org. Chem.* 13, 409 [1948]
R.Levine, J.V.Heid und M.W.Farrar, *J.Amer.chem.Soc.* 71, 1207 [1949]
H.D.Hartough und A.I.Kosak, *J.Amer.chem.Soc.* 70, 867 [1948]
M.W.Farrar und R.Levine, *J.Amer.chem.Soc.* 72, 3695 [1950]
- 52) H.Lecher, *Ber.* 46, 2664 [1913]
H.Leuchs et al., *Ber.* 46, 2200, 2421 [1913]
W.Steinkopf, *Ann.* 413, 343 [1916]
W.Steinkopf und I.Schubart, *Ann.* 424, 1 [1921]
- 53) G.N.Burkhardt und A.Lapworth, *J.chem.Soc. [London]* 1926, 684
L.Leiserson, R.W.Bost und R.Le Baron, *Ind. Eng. Chem.* 40, 508 [1948]
- 54) K.Daimler und K.Platz, *U.S. Patent* 1913 794 [1933]
- 55) A.E.Tschitschibabin und O.A.Zeide, *J.Russ.Phys.Chem.Ges.* 46, 1216
[1914]

- 56) W. Bradley und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1932, 1254
- 57) A. de Montmollin, Helv. Chim. Acta 6, 94 [1923]
- 58) F. W. Bergstrom, J. M. Granara, V. Erickson, J. org. Chem. 7, 98 [1942]
- 59) J. Meisenheimer und E. Patzig, Ber. 39, 2533 [1906]
O. W. Schultze, Ber. 29, 2287 [1896]
- 60) L. W. Trevoy und W. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 71, 1675 [1949]
- 61) M. Rosenblum, Chem. and Ind. 1957, 72
G. D. Broadhead, J. M. Osgerby und P. L. Pauson, Chem. and Ind. 1957, 209
- 62) Ch. R. Hauser und J. K. Lindsay, J. Org. Chem. 21, 382 [1956];
22, 355 [1957]
- 63) E. Hückel, Z. Physik, 70, 204 [1931]; 76, 628 [1932]
- 64) F. Jellinek, Nature 187, 871 [1960]
- 65) Darstellung nach:
E. O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch., 9b, 618 [1954]
R. Jira, Dissertation Technische Hochschule München 1955
G. Wilkinson und F. A. Cotton, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 95 [1956]
Patent Specification, Pat. Off. London Nr. 781 065, Ethyl Corp. 1953
- 66) Darstellung in Anlehnung an:
E. O. Fischer und S. Vigoureux, Chem. Ber. 91, 2205 [1958]
S. Vigoureux, Dissertation Technische Hochschule München 1959
- 67) In Anlehnung an eine Vorschrift von H. O. Stahl, Diplomarbeit,
Technische Hochschule München 1955
- 68) Darstellung nach: K. Öfele, Dissertation, Technische Hochschule, München
1960
- 69) Das bei diesen Versuchen verwendete $(C_6H_6)_2Cr$ wurde in Anlehnung an
die Methode von J. Seeholzer, Dissertation TH München 1960, dargestellt
- 70) Darstellung in Anlehnung an: Houben-Weyl, Meth. d. Org. Chem. Bd.
11/2, S. 185, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958
- 71) Diplomarbeit A. Löchner, Universität München 1960.

Lebenslauf

Ich, Klaus Pleßke, wurde am 1. April 1934 als Sohn des kaufmännischen Angestellten Willy Pleßke und seiner Ehefrau Margarete, geb. Weber, in Berlin geboren. Von 1940 bis 1945 besuchte ich die Grundschule unseres damaligen Wohnortes Eichwalde (Kr. Teltow) und siedelte dann, durch die Kriegsereignisse gezwungen, nach der Heimatstadt meiner Eltern Eisleben (Sachsen-Anhalt) um. Dort legte ich an der Martin-Luther-Oberschule 1952 die Reifeprüfung ab, um dann das Studium der Chemie an der Universität Halle/Saale und nach meiner Flucht aus der sowjetisch besetzten Zone in die Bundesrepublik an der Münchener Universität aufzunehmen. Nach dem Diplomchemiker-Vorexamen im April 1956 und dem mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung im Januar 1958 beschäftigte ich mich in den folgenden 2 Jahren mit der Anfertigung einer Diplom- und Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer. Seit dem 1. Januar 1960 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle im Unterrichtspraktikum der Chemiestudierenden beauftragt.

